

**ENTWICKLUNG  
EINER DIGITALEN STEUERUNG  
FÜR DIE LINKED-SCAN-FUNKTIONEN  
AN EINEM MASSENSPEKTROMETER  
MIT MATTAUCH-HERZOG GEOMETRIE**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften  
vorgelegt der Abteilung für Chemie  
der Ruhruniversität Bochum

von

Klaus Kohlschütter

aus Schliersee

Bochum 1988





Digitized by the Internet Archive  
in 2026



**ENTWICKLUNG EINER DIGITALEN STEUERUNG  
FÜR DIE LINKED-SCAN-FUNKTIONEN AN EINEM  
MASSENSPEKTROMETER MIT MATTAUCH-HERZOG  
GEOMETRIE**

**Dissertation**  
**zur Erlangung des Grades eines**  
**Doktors der Naturwissenschaften**  
**vorgelegt der Abteilung für Chemie**  
**der Ruhruniversität Bochum**

**von**  
**Klaus Kohlschütter**  
**aus Schliersee**

**Bochum 1988**

Dissertation eingereicht am: 16.08.1988

Tag der mündlichen Prüfung: 25.10.1988

Vorsitzender: Prof. Dr. W. R. Roth

Referent: Prof. Dr. G. Bergmann

Korreferent: Prof. Dr. G. Snatzke

Meiner Frau  
und  
meinen Kindern



Diese Arbeit wurde am Lehrstuhl für analytische Chemie der Ruhruniversität Bochum in der Zeit von 1979 bis 1984 durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Bergmann danke ich für die Betreuung und die Bereitstellung des Arbeitsplatzes sowie für seine großzügige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Dr. D. Müller danke ich für sachkundige Ratschläge und die Hilfestellung bei praktischen und theoretischen Problemen.



# Inhaltsverzeichnis

|         |                                                                                             |    |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1       | Einleitung                                                                                  | 1  |
| 2       | Ausgangsposition der Arbeit                                                                 | 4  |
| 2.1     | Literaturübersicht                                                                          | 4  |
| 2.1.1   | Metastabile Ionen                                                                           | 4  |
| 2.1.2   | Computer in der Massenspektrometrie zur Aufnahme<br>und Auswertung von Linked-Scan-Spektren | 6  |
| 2.2     | Aufgabenstellung                                                                            | 7  |
| 3       | Methoden zur Registrierung von Metastabilen-Spektren                                        | 10 |
| 3.1     | Doppelfokussierende Massenspektrometer                                                      | 10 |
| 3.2     | Variation der Beschleunigungsspannung (V-Scan)                                              | 14 |
| 3.3     | Variation des Energiefilters (IKE-Spektren)                                                 | 15 |
| 3.4     | Energiespektren bei Massenspektrometern umgekehrter<br>Geometrie (MIKE-Spektren)            | 18 |
| 3.5     | Variation der Beschleunigungsspannung und des<br>Energiefilters ( $E^2/V = \text{konst.}$ ) | 18 |
| 3.6     | Variation des Energie- und Impulsfilters                                                    | 20 |
| 3.6.1   | Lineare Variation des Impulsfilters ( $B/E = \text{konst.}$ )                               | 22 |
| 3.6.2   | Quadratische Variation des Impulsfilters                                                    | 24 |
| 3.6.2.1 | bei Massenspektrometern normaler Geometrie<br>( $B^2/E = \text{konst.}$ )                   | 24 |
| 3.6.2.2 | bei Massenspektrometern umgekehrter Geometrie<br>( $B^2 \cdot E = \text{konst.}$ )          | 27 |
| 3.6.3   | Neutralteilchen-Linked-Scan                                                                 | 29 |
| 3.6.3.1 | bei Massenspektrometern normaler Geometrie<br>( $B/E \cdot \sqrt{1-E} = \text{konst.}$ )    | 30 |
| 3.6.3.2 | bei Massenspektrometern umgekehrter Geometrie<br>( $B^2 \cdot (1-E) = \text{konst.}$ )      | 33 |
| 3.7     | Dreidimensionale Darstellung des B/E-Raumes                                                 | 34 |

|       |                                                                             |    |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.    | Artefaktpeaks in Linked-Scan-Spektren                                       | 36 |
| 4.1   | Artefakte durch Überschneidung mit benachbarten Scans                       | 37 |
| 4.1.1 | Eliminierung von Interferenzpeaks                                           | 38 |
| 4.2   | Zerfälle innerhalb der Ionenquelle                                          | 39 |
| 4.2.1 | Zerfälle innerhalb der Ionenquelle mit variabler Beschleunigungsspannung    | 39 |
| 4.2.2 | Zerfälle innerhalb der Ionenquelle bei konstanter Beschleunigungsspannung   | 41 |
| 4.3   | Fragmentierung innerhalb des ESA                                            | 41 |
| 4.4   | Artefaktbildung auf Grund sukzessiver Zerfallsprozesse                      | 42 |
| 5.    | Aufbau eines digitalen Steuerungs- und Datenerfassungssystems               | 45 |
| 5.1   | Spezifikationen des Massenspektrometers Varian MAT-731                      | 45 |
| 5.2   | Überlegungen zur Auswahl und Konzeption des Datensystems                    | 48 |
| 5.3   | Konfiguration der Prozessoren                                               | 50 |
| 5.3.1 | Acquisitionsprozessor (AP I)                                                | 51 |
| 5.3.2 | Steuerprozessor (AP II)                                                     | 53 |
| 5.4   | Feldmessung und digitale Massenanzeige                                      | 54 |
| 5.4.1 | Feldmessung                                                                 | 54 |
| 5.4.2 | Digitale Massenanzeige                                                      | 56 |
| 5.5   | Anschluß der Mikrocomputer an das Massenspektrometer MAT 731                | 58 |
| 5.5.1 | Regelung des elektrostatischen Analysators (ESA)                            | 61 |
| 5.5.2 | Regelung der magnetischen Flußdichte                                        | 62 |
| 5.5.3 | Messung des Ionenstromes                                                    | 64 |
| 6.    | Software für die Spektrenaufnahme und -verarbeitung                         | 67 |
| 6.1   | Voraussetzungen für die Entwicklung der Software                            | 67 |
| 6.2   | Konstantendarstellung im Datensystem AP I und Berechnung von Steuertabellen | 69 |
| 6.3   | Datenübertragung zwischen den Systemen AP I und AP II                       | 72 |

|         |                                                                                                         |     |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.4     | Datenübertragung zwischen den Systemen AP I und SS200                                                   | 74  |
| 6.5     | Initialisierung des Datensystems AP II, Starten eines Programmes im AP II                               | 76  |
| 6.6     | Die Datenacquisition                                                                                    | 77  |
| 6.6.1   | Registrierung von Massenspektren mit gleichzeitiger Datenreduktion                                      | 78  |
| 6.6.2   | Registrierung von Rohdatenspektren                                                                      | 79  |
| 6.6.3   | Registrierung von Spektren mit variabler ESA-Spannung (E) und konstanter magnetischer Flußdichte (B)    | 79  |
| 6.6.4   | Registrierung von Spektren mit variabler ESA-spannung (E) und magnetischer Flußdichte (B)               | 80  |
| 6.6.5   | Aufnahme von Ausschnitten aus der BE-Ebene                                                              | 80  |
| 6.6.5.1 | Aufnahme von Ausschnitten aus der BE-Ebene mit computergestützter Steuerung der magnetischen Flußdichte | 81  |
| 6.6.5.2 | Aufnahme von Ausschnitten aus der BE-Ebene ohne computergestützte Steuerung der magnetischen Flußdichte | 83  |
| 6.6.5.3 | Regelung der magnetischen Flußdichte im AP II                                                           | 84  |
| 6.7     | Beschreibung einzelner ProgrammROUTINEN                                                                 | 87  |
| 6.7.1   | Neustart des Hauptprogramms SS50                                                                        | 90  |
| 6.7.2   | Eingabe von Kommandos                                                                                   | 91  |
| 7.      | Linked-Scan-Spektren                                                                                    | 94  |
| 7.1     | Normale Massenspektren                                                                                  | 94  |
| 7.2     | E-Scan-Spektren                                                                                         | 97  |
| 7.3     | B/E-Linked-Scan-Spektren                                                                                | 99  |
| 7.4     | B <sup>2</sup> /E-Linked-Scan-Spektren                                                                  | 103 |
| 7.5     | Neutralteilchen-Linked-Scans                                                                            | 105 |
| 7.6     | Spektren nach dem Peak-Mapping Verfahren                                                                | 107 |
| 8.      | Zusammenfassung                                                                                         | 109 |
| 9.      | Literaturverzeichnis                                                                                    | 112 |



|     |                                                                                         |     |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 10. | Anhang                                                                                  | 119 |
| A:  | Port- und Vektor-Adressen der Peripherieschaltkreise in den Systemen AP I und AP II     | 120 |
| B:  | Stromlaufplan des 14-bit A/D-Wandlers zur Messung der magnetischen Flußdichte           | 121 |
| C:  | Stromlaufplan eines 16-bit D/A-Wandlers zur Ansteuerung des ESA und Magneten            | 122 |
| D1: | Stromlaufplan des Einplatinencomputers I8080 der digitalen Massenanzeige                | 123 |
| D2: | Stromlaufplan der Anzeigeneinheit und der ASCII-Tastatur für die digitale Massenanzeige | 124 |
| E:  | Kommandos der digitalen Massenanzeige                                                   | 125 |
| F:  | Programm der digitalen Massenanzeige zur Anzeige von Massenzahlen auf dem Display       | 128 |
| G:  | Stromlaufplan der 16-bit Zwischenspeicher für die D/A-Wandler                           | 134 |
| H:  | Kurzbeschreibung aller Routinen im Programmpaket SS50 und einiger Einzelroutinen        | 135 |
| I:  | Belegung der Overlay-Regionen im Programmpaket SS50                                     | 148 |

## Abkürzungsverzeichnis

|             |                                                                        |
|-------------|------------------------------------------------------------------------|
| A/D         | Analog-Digital-Wandler                                                 |
| AP I        | Acquisitions-Prozessor I                                               |
| AP II       | Acquisitions-Prozessor II                                              |
| B           | Magnetische Flußdichte                                                 |
| BAN         | Magnetstromregler des Massenspektrometers                              |
| CDH         | Spannungsversorgung des Massenspektrometers                            |
| D/A         | Digital-Analog-Wandler                                                 |
| DADI        | Direct Analysis of Daughter Ions                                       |
| E           | Ablenkspannung des ESA                                                 |
| ESA         | Elektrostatischer Analysator                                           |
| FAB         | Fast Atom Bombardment                                                  |
| FFR         | feldfreier Raum                                                        |
| $F_{(Kin)}$ | kinetische Energie                                                     |
| I           | Ionenstrom                                                             |
| IKES        | Ion Kinetic Energy Spectra                                             |
| KER         | Kinetic Energy Release                                                 |
| MIKES       | Metastable Ion Kinetic Energy Spectra                                  |
| m           | Masse eines Ions                                                       |
| amu         | atomic mass units (atomare Masseneinheit)                              |
| m/z         | Verhältnis der Masse zur Ladung eines Ions                             |
| Q           | Ionenquelle                                                            |
| rel. Int.   | relative Intensität (bezogen auf das intensivste Ion eines Spektrums ) |
| V           | Beschleunigungsspannung                                                |
| r           | Radius des elektrostatischen Analysators                               |
| R           | Radius des Magnets am Massenspektrometer                               |



# 1 Einleitung

Spektroskopische Methoden der Chemie wie UV- IR-, NMR- und Massenspektroskopie zählen heute zu den routinemäßig angewendeten Verfahren zur Strukturaufklärung, zum quantitativen Nachweis von Substanzen und zur Bestimmung physikalischer Parameter. Jedoch bieten die genannten Methoden hierzu ganz unterschiedliche Möglichkeiten.

Bei einer UV-Messung wird die von der Probe absorbierte Strahlungsenergie vom ultravioletten bis zum sichtbaren Bereich des Spektrums gemessen. Hiermit können Informationen über die Eigenschaften der Elektronenhülle der Moleküle gewonnen werden, speziell über chromophore Gruppen.

Bei der Infrarot-Spektroskopie wird die von der Probe im Bereich der Wärmestrahlung absorbierte Energie gemessen. Von der Strahlung werden die Moleküle zu Schwingungen angeregt. Die für bestimmte Atome und funktionale Molekülgruppen typischen Frequenzen liefern Hinweise über den Aufbau der Moleküle selbst. Der IR-Spektroskopie sehr nahe verwandt ist die Raman-Spektroskopie. Sie ist ebenfalls eine Methode zur Beobachtung von Molekülschwingungen. Der Raman-Effekt ist eine Folge der Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung. Auch die Ramanspektroskopie ermöglicht die Identifizierung von funktionellen Gruppen in Molekülen.

Ein NMR-Spektrum liefert Informationen über die räumliche Anordnung der Atome innerhalb eines Moleküls. Durch das Einstrahlen von Energie im HF-Bereich lassen sich Übergänge zwischen den Spin-Zuständen anregen.

Bei der Massenspektrometrie wird die Probe verdampft und ionisiert. Die ionisierten Molekülbruchstücke passieren nach der Beschleunigung in einem elektrischen Feld bei einfachfokussierenden Geräten ein Magnetfeld, bei doppelfokussierenden Geräten zusätzlich ein elektrisches Feld und treffen anschließend auf einen Detektor. Der Detektor liefert ein der auftreffenden Teilchenzahl proportionales Stromsignal. Diese Methode erlaubt einmal eine sehr präzise Bestimmung der Masse eines Moleküls, und zum anderen ermöglichen die Massen der Molekülbruchstücke Rückschlüsse auf die Molekülstruktur. Jedoch stützen sich viele Aussagen zur Molekülstruktur auf empirisch gefundene Fragmentierungsregeln und werden oft durch die Analogieschlüsse in Reaktionen der organischen Chemie geprägt.

In den letzten zehn Jahren wurden die Massenspektrometer wesentlich verbessert, sodaß heute bei wissenschaftlichen Untersuchungen nicht nur die Massenbestimmung, sondern vielmehr die Aufklärung von Ionenstrukturen und die Bestimmung der inneren Energie eines Ions [1,2] im Vordergrund stehen. Daneben lassen sich auch Untersuchungen an hochmolekularen Naturstoffen durchführen, die ein Molekulargewicht über 5000 besitzen. Dies wird möglich durch die Entwicklung neuer Ionisierungsmethoden. Hierbei müssen vor allem die chemische Ionisierung (CI) und die Felddesorption (FD) genannt werden [3-5]. Mit der Methode des "Fast Atom Bombardment" (FAB) können undervatisierte Peptide, viele Naturstoffe und Antibiotika untersucht werden [6-8]. Viele dieser Verbindungen haben einen Molekülpeak, der außerhalb des Massenbereiches eines bei voller Beschleunigungsspannung arbeitenden Standard-spektrometers liegt. Mit der Entwicklung von laminierten Magneten [9,10] konnte dieses Problem gelöst werden. Gleichzeitig waren schnellere Scans möglich, da ein vollständig laminiertes Magnet mit Spulen niedriger Impedanz und hoher Stromstärke kombiniert wurde. Scangeschwindigkeiten von 0.1 s pro Massendekade wurden erreicht.

Auch die Nachweisempfindlichkeit der Massenspektrometer hat zugenommen, sodaß durch die Kopplung Gaschromatograph/Massenspektrometer (GC/MS) Spuren von chemischen Substanzen in der Umwelt oder in Nahrungsmitteln bei einer Konzentration von 0.01 ppm nachweisbar sind.

Der Fortschritt in der Massenspektrometrie ist nicht allein auf die apparative Weiterentwicklung der Massenspektrometer zurückzuführen, sondern auch auf den Einsatz digitaler Rechner und die Leistungssteigerung von kleinen Prozessrechner-Systemen. Waren es zu Beginn die Großrechner, die zur Lösung von Aufgaben aus der angewandten Theorie und zur Informationsverarbeitung eingesetzt wurden, so sind es heute dedizierte Mikro- und Mini-Rechner, die die Leistungsfähigkeit der Massenspektrometrie wesentlich beeinflussen. Gerade Systeme mittlerer Leistungsfähigkeit werden in den Laboratorien als Prozessrechner zur Steuerung, Kontrolle und Datenerfassung verwendet und dienen daneben der Datenauswertung.

Bei allen massenspektroskopischen Untersuchungen findet man sehr unterschiedliche Signalintensitäten, sowohl für normale Ionen als auch für die sogenannten "metastabile" Ionen. Eine Erklärung für die Signale liefert die Quasi-

Gleichgewichts-Theorie (QET), nach der ein Massenspektrum als eine Reihe von zusammenhängenden, nacheinander erfolgenden unimolekularen Reaktionen darstellbar ist.

Die Bedeutung von metastabilen Ionen für die Interpretation von Massenspektren und die Klärung von Zerfallsvorgängen im Massenspektrometer wurde lange Zeit unterschätzt. Aber seit etwa 1970 wurde zunehmend sowohl für die Erfassung thermodynamischer [11] als auch kinetischer [12] Daten die Bedeutung metastabiler Ionen erkannt.

Metastabile Ionen besitzen gerade die innere Energie, daß sie innerhalb des durch die Apparatur gegebenen Zeitfensters ( $10^{-5}$ - $10^{-6}$ s) auf dem Weg von der Ionenquelle zum Detektor zerfallen.

Wenn die Felder des elektrischen und magnetischen Analysators eines doppelfokussierenden Massenspektrometers in geeigneter Weise aufeinander abgestimmt werden, lassen sich zum Beispiel alle jene Bruchstücke ermitteln, die durch den Zerfall eines bestimmten Ions entstanden sind, oder aber alle Vorläufer eines bestimmten Ions. Daneben können diejenigen Ionen bestimmt werden, die alle ein gleiches Neutralteilchen verloren haben. In der Literatur sind diese Techniken unter den Namen DADI ("direct analysis of daughter ions"), MIKES ("mass analyzed ion kinetic energy spectra") und "Linked-Scan" zu finden [2,13-15].

Gleiche Ergebnisse werden mit der Tandem-Massenspektroskopie erzielt [16,17].

Hinzu kommt die Möglichkeit, Ionenstrukturen aufzuklären, indem den Ionen in den feldfreien Räumen des Massenspektrometers durch Stoßaktivierung (Collisional Activation, CA) oder durch Laseranregung zusätzliche Energie zugeführt wird [18, 19]. Bei CA beruht das Prinzip auf der Beobachtung, daß ein Teil der kinetischen Energie schnell fliegender Ionen bei Kollision mit einem Gasmolekül in innere Energie umgewandelt wird und die Ionen damit zum Zerfall angeregt werden. Dieses Verfahren hat an Bedeutung gewonnen, um bei Ionisierungsverfahren, die nur (Quasi-)Molekülionen liefern, Zerfälle zu induzieren und so zusätzliche Strukturinformationen zu erhalten.

## **2 Ausgangsposition dieser Arbeit**

Die Aufnahmetechniken zur Registrierung von Spektren metastabiler Ionen sind schon seit einigen Jahren bekannt. Folglich sind in moderne Massenspektrometer analoge oder digitale Linked-Scan-Einheiten integriert oder aber als Zusatzgeräte erhältlich. Was jedoch in einigen massenspektroskopischen Laboratorien für ältere doppelfokussierenden Sektorfeld-Massenspektrometer fehlt, ist die Möglichkeit, die Linked-Scan-Techniken auch hier routinemäßig einzusetzen.

Ebenso fehlten geeignete Prozessrechner und Datenacquisitions-Systeme, die die gleichzeitige Steuerung der Sektorfelder und die Datenacquisition unterstützen.

In dieser Arbeit wird gezeigt, daß mit dem Einsatz mehrerer gekoppelter kleinerer Datensysteme an dem doppelfokussierenden Massenspektrometer Varian MAT-731 die Linked-Scan-Techniken erfolgreich durchgeführt werden können.

### **2.1 Literaturübersicht**

#### **2.1.1 Metastabile Ionen**

Die umfassendsten Untersuchungen über metastabile Ionen und deren Registrierung publizierten bis heute Beynon et al. [2, 20-41]. Seit etwa 1969 weisen sie auf die große Bedeutung metastabiler Ionen zur Bestimmung thermodynamischer und kinetischer Daten hin.

Zunächst waren es die Energiespektren, insbesondere die IKE- und DADI-Spektren [21-23,42,43], die eine störungsfreie Aufnahme metastabiler Ionen im ersten feldfreien Raum (zwischen der Ionenquelle und dem ersten Sektorfeld) sowohl bei Massenspektrometer normaler (IKE) als auch umgekehrter (DADI) Geometrie ermöglichten. Die Nachteile dieser Methoden zeigten sich durch stark überlappende Peaks, die eine Interpretation der Spektren erschwerten.

Ab 1971 folgen als Scan-Methoden zur Aufnahme metastabiler Ionen die Variation der Beschleunigungsspannung (V-Scan) und das gleichzeitige Scannen

der Beschleunigungsspannung und der ESA-Spannung ( $E^2/V$ -Scan). Diese Spektren weisen eine bessere Energie- und Massenauflösung auf als IKE- und DADI-Spektren.

Beynon et al. [2,36,38], Jennings [44] und Holmes [45,46] beschreiben auch erstmals Peakformen von metastabilen Ionen und zeigen, wie stark der Einfluß der Parameter eines Massenspektrometers auf das Ergebnis eines Spektrums sein kann.

Aber auch andere Autoren veröffentlichten eine ganze Reihe allgemeiner und problembezogener Publikationen zu diesem Thema und zeigten anhand verschiedener Substanzklassen die Vorzüge und auch die Einschränkungen bei der Registrierung von Metastabilen-Spektren.

Der größte Fortschritt in der Erforschung metastabiler Reaktionen wurde mit dem Einsatz der Linked-Scan Techniken erzielt. Dabei werden gleichzeitig das Masse- und das Energiefilter eines doppelfokussierenden Massenspektrometers variiert. Unter geeigneten Bedingungen können dann alle metastabilen Tochterionen eines Mutterions oder alle Mutterionen eines Tochterions registriert werden. Es lassen sich aber auch die Ionen finden, die das gleiche Neutralteilchen abgespalten haben.

Lacey und McDonald [47-56] veröffentlichten in den Jahren 1975 bis 1981 eine Reihe von Arbeiten, die sehr ausführlich das Verständnis über das dreidimensionale Abbild von metastabilen Peaks in der BE-Ebene prägten. Am Beispiel des Toluols und des Cyclohexanons diskutierten sie die Probleme bei verschiedenen Scan-Arten, speziell im Bereich des Molekülions ( $H$ - und  $H_2$ -Eliminierung).

Fraefel und Seibl [57] zeigten am Beispiel des Anthrachinons neben verschiedenen Linked-Scan-Spektren auch die dreidimensionale Darstellung der Linked-Scans im BE-Raum. Auch Warburton et al. [58] demonstrierten 1981 am Beispiel des n-Dekan und des n-Tetracontans, daß durch die Aufnahme der gesamten BE-Ebene die Linked-Scan-Spektren aus den gewonnenen Daten rekonstruiert werden können. Parallel zu der Entwicklung der Linked-Scan-Methoden wurde immer häufiger auch die Problematik dieser Verfahren diskutiert. Viele Spektren enthalten sogenannte "Artefakte", d.h. es erscheinen innerhalb eines Spektrums Peaks, die nicht zu dem eigentlichen Fragmenten

tierungsschema des Spektrum gehören. Diese Artefakte können durch Fragmentierung innerhalb der Sektorfelder (Quelle, ESA und Magnet), durch Störungen von benachbarten Peaks (mangelnde Energie- oder Massenauflösung) oder durch konsekutive Ionenreaktionen hervorgerufen werden. So wurden eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht, die sich ausschließlich mit der Bildung und mit dem Erkennen solcher Artefaktpeaks beschäftigt haben [33,59-63].

## **2.1.2 Computer in der Massenspektrometrie zur Aufnahme und Auswertung von Linked-Scan-Spektren**

Schon seit Bekanntwerden der Defokussierungstechniken wurden immer wieder die Steuereinrichtungen für die verschiedenen Scanarten beschrieben. Waren es anfangs einfache und meist analoge Steuereinrichtungen [23,31,42,63], die oftmals nur das Sektorfeld eines Massenspektrometers steuern konnten, so wurden seit einigen Jahren komplexere, jetzt meist digitale Systeme zur Steuerung eines Massenspektrometers entwickelt.

Holmes et al. [64] stellten 1973 ein System zur computergestützten Steuerung der Beschleunigungsspannung in Verbindung mit dem Datensystem DEC PDP-8 und PDP-12 vor.

Chang-Shi Hwang und Kiser [65] haben den Einsatz eines Minicomputers beschrieben, um bei langsamen Magnet-Scans in Verbindung mit schnellen ESA-Scans Daten der BE-Ebene zu acquirieren. Ebenso wurden Datensysteme für die Aufnahme und Steuerung von V-Scans ausführlich beschrieben [47-49]. Auch für die Aufnahme von Energiespektren mit einem Massenspektrometer VG ZAB-2F wurde ein Datensystem sowohl als Steuereinheit als auch als Acquisitionsrechner vorgestellt [50]. Mändli et al. [66] zeigen, wie man mit Hilfe eines V-Scans und gleichzeitiger Datenacquisition Peakprofile von metastabilen Ionen aus dem ersten feldfreien Raum eines Massenspektrometers analysieren und daraus die beim Zerfall des Ions freigesetzte kinetische Energie berechnen kann.

W. Haddon [63,67] führte schon 1979 erfolgreich B/E- und  $B^2/E$ -Linked-Scans an einem Massenspektrometer VG 70/70F ausschließlich durch eine Steuerung des ESA durch. Zu jedem Wert eines 12-bit D/A-Wandlers wurde

die entsprechende Massenzahl berechnet und in einer Tabelle abgelegt. Daneben wurde eine Eich-tabelle mit der Korrelation Masse/Zeit angelegt. Bei einem exponentiellen Magnet-Scan wird dann der ESA-Wert jeweils in dem Zeitraster der Zeittabelle schrittweise verkleinert.

Brophy et al. [68] beschreibt 1980 ein Datensystem für ein Massenspektrometer A.E.I. MS 902, das nur die ESA-Spannung steuert und ein normaler Magnet-Scan vorgenommen wird. Bei dieser Anordnung können das Magnetfeld und der elektrostatische Analysator gescannt werden. Die Spektren selbst wurden mit einem konventionellem UV-Schreiber aufgenommen.

1982 wird erstmals von Friedli und Beck [69,70] eine Linked- Scan-Einheit vorgestellt, mit der alle gängigen Linked-Scan-Methoden an Massenspektrometern normaler und umgekehrter Geometrie realisiert werden können. Die Datenacquisition muß allerdings über ein getrenntes Acquisitionssystem erfolgen.

## **2.2 Aufgabenstellung**

Die Aufgaben für diese Arbeit ergaben sich aus den Anforderungen für die Messung metastabiler Ionen mit den Linked-Scan Techniken an einem doppelfokussierenden Massenspektrometer. Die Anforderungen können in vier Punkten zusammengefaßt werden:

1. Erstellung einer Hard- und Firmware für eine digitale Massenanzeige am Massenspektrometer MAT 731.

Die digitale Massenanzeige sollte als eigenständiges Modul konzipiert werden, damit sie auch als Massenanzeige bei anderen Experimenten benutzt werden kann.

2. Konzeption und Realisierung zusätzlicher Steuereinrichtungen am Massenspektrometer MAT 731, die für die Ankopplung der Datensysteme an das Massenspektrometer notwendig sind.

Hierunter sind besonders die D/A-Wandler zur Steuerung des elektromagnetischen Analysators und der magnetischen Flußdichte zu sehen. Diese Steuereinheiten sollten in das Massenspektrometer integriert werden. Dane-

ben mußte die Integration eines externen Hochspannungsgerätes für die Steuerung des elektrostatischen Analysators vorgenommen werden.

### 3. Auswahl und Aufbau eines Acquisitions- und Steuerungsrechners für die Aufnahme und Auswertung von Linked-Scan-Spektren.

Die Hauptprobleme, die sich beim Aufbau solcher Systeme stellen, liegen bei der Massenzuordnung der Peaks und beim extrem hohen Datenfluß, der ohne externen Massenspeicher nicht wirtschaftlich zu bewältigen ist. Bei Quadrupol- oder Flugzeit-Massenspektrometer bietet die Massenzuordnung wegen der linearen Scanfunktion kaum Probleme grundsätzlicher Art. Bei magnetischen Sektorgeräten, wo die Massenzuordnung über die zeitliche Variation der magnetischen Flußdichte erfolgt, ist dagegen eine genügend reproduzierbare Massendurchlaufcharakteristik notwendig, die wegen der Hysterese des Magneten nicht ohne weiteres gegeben ist. Eine Möglichkeit besteht darin, die magnetische Flußdichte durch einen Hallsensor oder durch magneto-resistive Sensoren zu bestimmen.

Als Massenspeicher kommen heute nur Magnetbänder oder Plattenlaufwerke in Frage. Systeme, die besonders auf die Verwendung an GC/MS-Kombinationen ausgelegt sind, verwenden im allgemeinen Magnetbänder. Damit kann die für diesen Anwendungsbereich unumgänglich große Speicherkapazität wirtschaftlich realisiert werden. Der Hauptnachteil dieser Methode besteht jedoch darin, daß der sequentielle Zugriff auf das Band zu Kompromissen im Arbeitsablauf zwingt, in dem die Acquisitionsphase und die Speicherungsphase nicht überlappen dürfen.

### 4. Konzeption und Entwicklung eines Software-Paketes für die routinemäßige Aufnahme von Linked-Scan-Spektren.

Bei der Mehrzahl der in einem analytischen Laboratorium auftretenden Problemen geht es vor allem darum, von einer gegebenen Probe möglichst rasch ein niedrig aufgelöstes, normalisiertes Einzelspektrum in graphischer, bzw. tabellarischer Form zu erhalten. Sonderprobleme, wie Untergrundsubtraktion, graphische Präsentation und Bibliothekssuche sowie Messung und Auswertung von Spektrenserien stellen sich verhältnismäßig selten und

können daher im 'off-line'-Betrieb gelöst werden. Gefordert war also ein Software-Paket, das einerseits die automatische Steuerung der Sektorfelder als auch die routinemäßige Aufnahme, eine einfache Verwaltung und spezielle Auswertungen von Linked-Scan-Spektren gewährleistet. Gleichzeitig sollte eine Datenübertragung auf das Datensystem Varian SS200 ermöglicht werden, um hier die graphische Aufbereitung der Spektren mit Standard-Software vornehmen zu können.

### 3 Methoden zur Registrierung von Metastabilen-Spektren

Um metastabile Ionen registrieren zu können, müssen einige apparative Voraussetzungen erfüllt sein, die sich aus den theoretischen Grundlagen der Entstehung metastabiler Ionen ergeben. In den folgenden Abschnitten soll ein Überblick über doppelfokussierende Massenspektrometer gegeben werden, sowie diejenigen Scan-Methoden diskutiert werden, mit denen Metastabilen-Spektren registriert werden können. Daneben soll aufgezeigt werden, mit welchen Schwierigkeiten bei den verschiedenen Scan-Methoden zu rechnen ist (s. auch Kap. 4).

#### 3.1 Doppelfokussierende Massenspektrometer

Nach wie vor sind in der organischen Massenspektrometrie zur Untersuchung metastabiler Ionen am häufigsten doppelfokussierende Sektorfeld-Massenspektrometer anzutreffen. Daneben können gleiche Untersuchungen, wie in den folgenden Abschnitten beschrieben, mit Tandem-Geräten (MS-MS) oder mit Triple-Massenspektrometern durchgeführt werden. Diese Geräte weisen eine noch höhere Empfindlichkeit und Spezifität gegenüber doppelfokussierenden Massenspektrometern auf [16,17].

Doppelfokussierende Massenspektrometer lassen sich durch die Anordnung ihrer Sektorfelder in zwei Kategorien unterteilen:

1. Massenspektrometer '*normaler*' Geometrie
2. Massenspektrometer '*umgekehrter*' Geometrie

Bei Massenspektrometern '*normaler*' Geometrie (s. Abb. 3.1 a und c) werden die Ionen zunächst einer Energie- und danach einer Impulsanalyse unterzogen. Dagegen durchqueren die Ionen bei Massenspektrometern '*umgekehrter*' Geometrie zuerst das magnetische und dann das elektrische Sektorfeld (Abb. 3.1 b).

Alle oben genannten Massenspektrometer besitzen drei feldfreie Bereiche:

Zwischen der Ionenquelle und dem ersten Sektorfeld, zwischen den beiden Sektorfeldern, sowie zwischen zweitem Sektorfeld und Detektor. Aus welchem dieser feldfreien Räume die metastabilen Ionen registriert werden (es können nur Ionen als metastabile Ionen beobachtet werden, die in einem feldfreiem Raum zerfallen; alle anderen werden ausgeblendet), hängt von der eingesetzten Untersuchungsmethode ab.

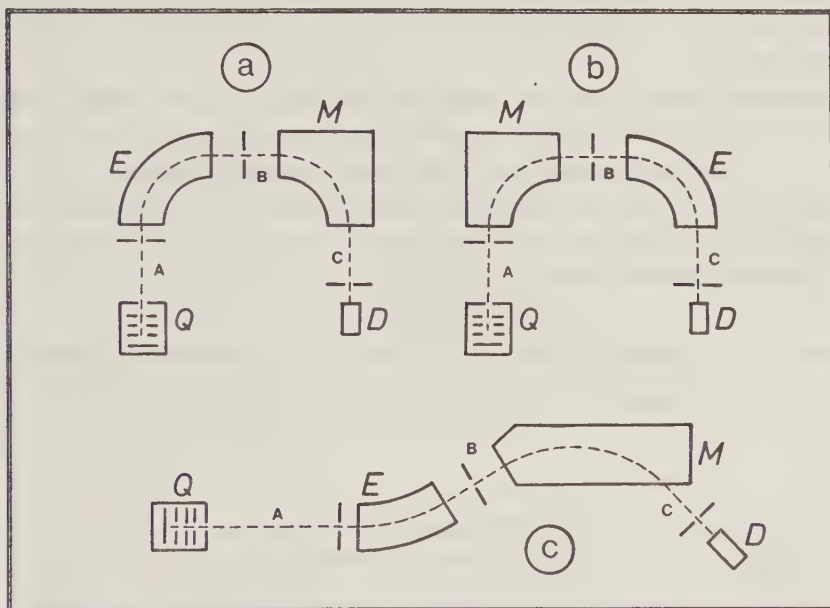


Abbildung 3.1: Prinzipieller Aufbau doppelfokussierender Massenspektrometer mit 'normaler' Geometrie nach Nier-Johnson (a) und Mattauch-Herzog (c) und 'umgekehrter' Geometrie (b). Q = Ionenquelle, E = elektrostatischer Analysator (ESA), M = Magnet und D = Detektor. Die Bereiche A, B und C bezeichnen feldfreie Räume (nähere Erläuterungen im Text).

Die unterschiedliche Anordnung der Felder hat entscheidenden Einfluß auf die Möglichkeiten zur Registrierung von Metastabilen-Spektren. Bei Massenspektrometern normaler Geometrie können nur diejenigen metastabilen Ionen ohne Einfluß anderer Ionensorten erfaßt werden, die im ersten feldfreien Raum gebildet wurden. Ionen, die im zweiten feldfreien Raum entstehen, sind im normalen Massenspektrum als breite Peaks zu finden. Dagegen können

bei Massenspektrometern umgekehrter Geometrie alle metastabilen Ionen, unabhängig davon, ob sie im ersten oder zweiten feldfreien Raum entstehen, mit speziellen Scan-Methoden beobachtet werden. Werden die Felder des elektrostatischen und des magnetischen Analysators in geeigneter Weise gemeinsam geregelt, lassen sich zum Beispiel alle jene Bruchstücke ermitteln, die durch den Zerfall eines bestimmten Ions entstanden sind ( $M \rightarrow F_1^+, F_2^+, F_3^+ \dots$ ). Diese Spektren werden als "Tochterionenspektren" bezeichnet. Daneben lassen sich aber auch alle Vorläufer eines bestimmten Ions ermitteln ( $M_1^+, M_2^+, M_3^+ \rightarrow F$ ). Solche Spektren werden "Mutterionenspektren" genannt.

Neuerdings können auch alle Ionen, die Neutralteilchen einer Masse (z.B.  $CO, N_2, C_2H_4$ , usw.) verlieren, innerhalb eines Scans ermittelt werden. Diese Scans sollen als "Neutralteilchen-Linked-Scan" bezeichnet werden.

In Tabelle 3.1 sind die wichtigsten Scan-Funktionen zur Aufnahme von Metastabilen-Spektren für Massenspektrometer normaler und umgekehrter Geometrie zusammengefaßt.

|                                  | FFR | Konst. Masse | Scan-Bedingungen           | erfaßte Ionensorte | Peak-form |
|----------------------------------|-----|--------------|----------------------------|--------------------|-----------|
| normale und umgekehrte Geometrie | 1   | $m_1$        | $B/E = k$                  | $m_2, m_n$         | schmal    |
|                                  | 1   | $m_2$        | $B^2/E = k$                | $m_1, m_n, T$      | breit     |
|                                  | 1   | $m_n$        | $B/E \cdot \sqrt{1-E} = k$ | $m_1, m_2$         | schmal    |
|                                  | 1   | $m^*$        | ( E-Scan )                 | $m_1, m_2, m_n$    | schmal    |
| umgekehrte Geometrie             | 2   | $m_1 = m^*$  | ( E-Scan )                 | $m_2, m_n, T$      | breit     |
|                                  | 2   | $m_2$        | $B^2 \cdot E = k$          | $m_1, m_n$         | schmal    |
|                                  | 2   | $m_n$        | $B^2 \cdot (1-E) = k$      | $m_1, m_2$         | schmal    |

Tabelle 3.1: Scan-Funktionen zur Registrierung von Metastabilen-Spektren bei Massenspektrometern normaler und umgekehrter Geometrie.  $m_1$  = Masse des Mutterions,  $m_2$  = Masse des Tochterions,  $m_n$  = Masse eines Neutralteilchens,  $m^*$  = Masse eines stabilen Ions im normalen Spektrum, E = ESA-Spannung, B = magnetische Flußdichte, FFR = feldfreier Raum, T = freigesetzte kinetische Energie (KER).

In der Literatur sind diese Techniken unter den Bezeichnungen DADI<sup>(1)</sup>, MIKES<sup>(2)</sup> und 'Linked Scan' beschrieben. Bevor jedoch die einzelnen Scan-Funktionen diskutiert werden, sollen einige Begriffe und Vorstellungen über die räumliche Darstellung der Peaks erfolgen.

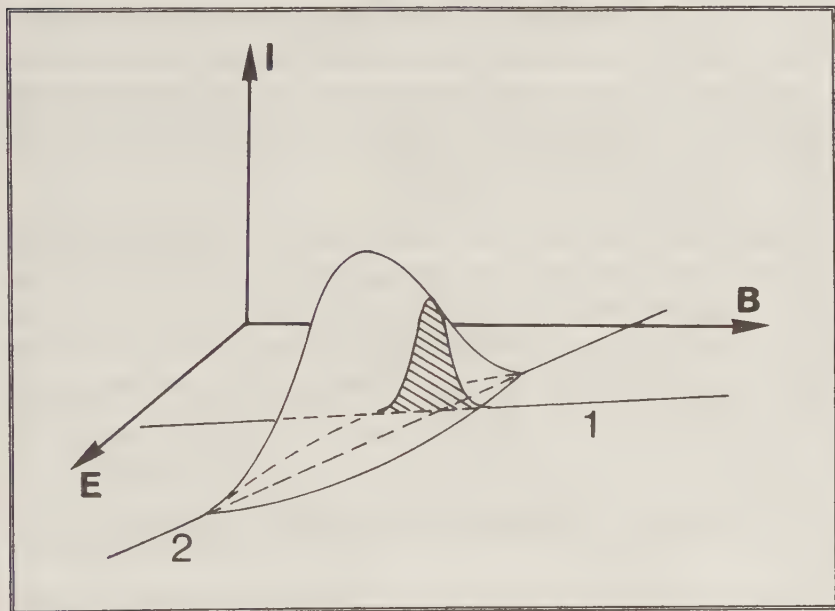


Abbildung 3.1a: Schematische Darstellung des Intensitätsprofils eines Peaks ( $m/z$ ) im BE-Feld des Massenspektrometers.

Das Auftreten von Ionen einer bestimmten Masse ( $m/z$ ) hängt in einem doppelfokussierenden Massenspektrometer von der Beschleunigungsspannung ( $V$ ), der Ablenkspannung ( $E$ ) und der magnetischen Flußdichte ( $B$ ) ab. Aufgrund der unterschiedlichen Anfangsenergie der Ionen beobachtet man ein ausgeprägtes 'Profil', das sich in einem BE-Feld darstellen läßt.

Diese Fläche wird in dieser Arbeit als BE-Ebene bezeichnet (s. Abb. 3.1a).

(1) DADI = Direct Analysis of Daughter Ions

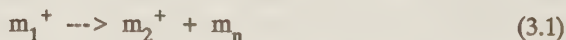
(2) MIKES = Massanalyzed Ion Kinetic Energy Spectrometry

Somit erhält man beim Scannen eines Spektrums und einer bestimmten Parameterkombination von E und B als Meßergebnis einen Schnitt durch eine Intensitätsabbildung der Peaks in der BE-Ebene. In Abhängigkeit der Scan-Art (Abb. 3.1a, Schnitt 1 oder 2) werden die Peaks unter verschiedenen Winkeln erfaßt. Nicht alle Scan-Methoden geben daher das wahre Profil eines Peaks wieder, sodaß nur unter bestimmten Bedingungen eine Aussage über die Form und die Halbwertsbreite der Peaks vorgenommen werden kann (KER). Allein die Methode des 'peak mappings' ermöglicht eine Darstellung der Peaks in ihrer wahren dreidimensionalen Struktur, wenn als dritte Koordinate die Peakintensität benutzt wird. Hierbei wird die gesamte BE-Ebene abgetastet und die einzelnen Peaks registriert.

Die Ionen, die in der Ionenquelle entstehen und ohne weitere Fragmentierung den Detektor erreichen, sollen als 'stabile' Ionen bezeichnet und immer mit  $m^+$  dargestellt werden. Daneben werden Ionen als 'metastabile' Ionen bezeichnet, die im ersten oder zweiten feldfreien Raum gebildet werden. Sie werden mit  $m^+$  dargestellt. Neutrale Fragmente erhalten die Bezeichnung  $m_n$ .

### 3.2 Variation der Beschleunigungsspannung (V-Scan)

Die wohl bekannteste und von Boyd [28] als "classic metastable defocusing technique" bezeichnete Methode der Variation der Beschleunigungsspannung erlaubt, Ionen zu beobachten, die während eines Zerfalls im ersten feldfreien Raum kinetische Energie verloren haben [2,13-15,20,44]. Diese Scan-Art wurde zuerst 1964 von Barber und Elliott [72] und 1965 von Jennings [73], bzw. von Futrell et al. [74] beschrieben. Zur Beobachtung eines Übergangs



muß das Massenspektrometer auf das stabile Ion  $m_2^+$  eingestellt werden, das in der Ionenquelle entstanden ist und die kinetische Energie  $eV_0$  besitzt. Das Ion  $m_2^+$  passiert ESA und Magnet und kann registriert werden. ESA-Spannung und magnetische Flußdichte werden im weiteren konstant gehalten und die Beschleunigungsspannung V kontinuierlich erhöht. Bei einem entspre-

chenden Wert von  $V$  werden diejenigen Tochterionen  $m_2^{+'}$  registriert, die im ersten feldfreien Raum durch den Zerfall eines Ions  $m_1^+$  gebildet wurden und die kinetische Energie  $eV_0$  erreichen, d.h., nur diejenigen Ionen  $m_2^{+'}$  werden registriert, die den Anfangsbedingungen des Ions  $m_2^+$  entsprechen. Es muß also gelten:

$$E_{(\text{Kin})}m_2^{+'} = E_{(\text{Kin})}m_2^+ \quad (3.2)$$

Somit werden bei einem V-Scan alle Tochterionen gleicher Masse der Reihe nach registriert. Sie stammen aber von verschiedenen Mutterionen ab. Hierbei entspricht das Verhältnis der aktuellen Beschleunigungsspannung  $V_2$  zur ursprünglichen Spannung  $V_0$  dem Verhältnis der Massen zwischen Tochter- und Mutterion, nämlich

$$V_0/V_2 = m_2^{+'}/m_2^+ \quad (3.3)$$

Die Peaks in diesen Spektren werden in ihrer wahren Ausdehnung erfaßt, und aus der Peakform kann sowohl eine Bestimmung der Energieauflösung des Massenspektrometers erfolgen als auch Daten über die Umwandlung von innerer Energie in Translationsenergie während eines Fragmentierungsprozesses gewonnen werden.

### 3.3 Variation des Energiefilters (IKES<sup>(1)</sup>)

Eine andere Methode zur Registrierung von Energiespektren besteht darin, die Ionen ausschließlich einer Energieanalyse zu unterziehen. Hierzu wird direkt hinter dem ESA ein Detektor angeordnet. Die ESA-Spannung wird bei konstanter Beschleunigungsspannung erniedrigt und es werden alle Tochterionen registriert, die der Bedingung 3.4 genügen [20-22,44].

$$E_0/E_1 = m_1/m_2 \quad (3.4)$$

Diese Energiespektren besitzen jedoch einige Nachteile, die die Interpretation

---

(1) IKES = Ion Kinetic Energy Spectrometry

und die Zuordnung von Mutter- und Tochterion erschwert:

- a. die Spektren zeigen wegen einer schlechten Energieauflösung große Überlappungen der Peaks. Vor allem gilt dies für den Bereich des Molekülions.
- b. die Spektren enthalten sehr viele Artefakte, die auf Zerfälle innerhalb der Ionenquelle und des ESA zurückzuführen sind.
- c. da die Spektren durch eine Projektion der Peaks auf die Energieskala gebildet werden und damit die Peaks nicht in ihrer räumlichen Lage erfaßt werden, können keinerlei Daten über die freigesetzte kinetische Energie während eines Zerfalls gewonnen werden.

Diese Nachteile lassen sich durch eine nachgeschaltete Massenanalyse umgehen [75]. Nur noch wenige Ionen entsprechen hierdurch den Bedingungen von ESA und Magnet. Für jede interessierende Masse muß allerdings ein eigener Scan durchgeführt werden.

Die von Shang Shi-Hwang [65] beschriebene Methode, eine langsame, aber kontinuierliche Erhöhung der magnetischen Flußdichte bei gleichzeitiger Aufnahme schneller E-Scans, wurde in vielen Fällen als zu langsam und aufwendig abgetan.

Doch durch den Einsatz moderner Computer, die sowohl eine schnelle Acquisition als auch eine einfache Speicherung der Daten zulassen, ist diese Methode heute wieder in den Vordergrund gerückt. Vor allem gilt dies, wenn nicht der gesamte BE-Raum abgetastet wird, sondern nur ein für ein bestimmtes Problem erforderlicher kleiner Ausschnitt. Hinzu kommt, daß durch eine geeignete Datenreduktion die anfallende Gesamtmenge an Daten sehr klein gehalten werden kann.

Ein großer Vorteil dieser Aufnahmetechnik liegt in der leichten Erkennung von Artefakten. Die Abbildung 3.2 zeigt einen Ausschnitt aus dem BE-Raum des n-Dekan für den metastabilen Übergang  $m/z$  142 nach  $m/z$  113 (größter Peak in der Abbildung). Dieser Ausschnitt wurde während dieser Arbeit mit einem Massenspektrometer VARIAN MAT 731 aufgenommen. In der Abszisse ist das Intervall der ESA-Spannung wiedergegeben, in dem die einzelnen schnellen Scans durchgeführt wurden. Die Ordinate gibt die Absolutwerte des

A/D-Wandlers wieder und die z-Achse enthält die Spektrennummern. Insgesamt wurden hundert Spektren aufgenommen. Der Abstand zweier benachbarter Scans beträgt  $0.2 \text{ amu} \pm 0.02 \text{ amu}$ .

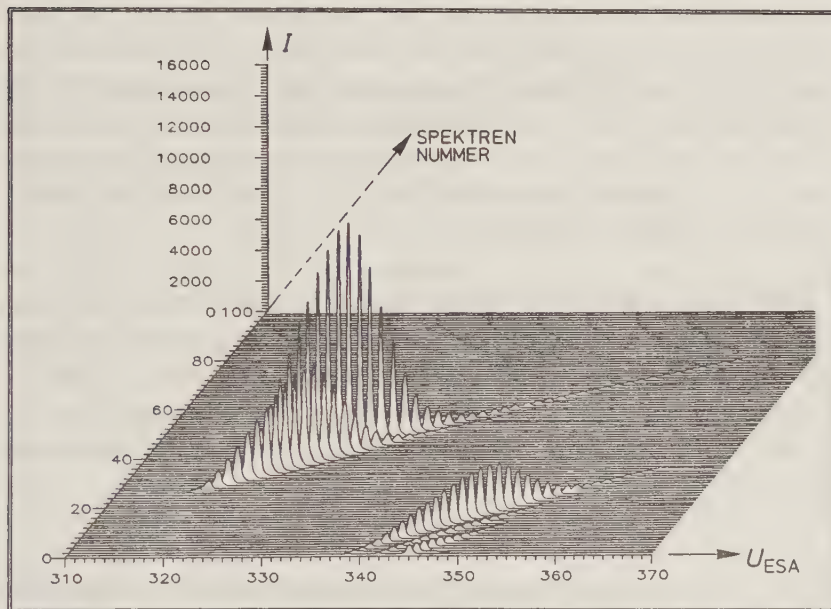


Abbildung 3.2: Spektrum des n-Dekan, das nach der Methode von Shang Shi-Hwang [65] mit dem hier beschriebenen System aufgenommen wurde.

Die Größe des Ausschnittes ist ausschließlich durch die Speicherkapazität des externen Speichermediums des hier verwendeten Computersystems bestimmt. Soll ein größerer Ausschnitt erreicht werden, müssen die Abstände zwischen den einzelnen Spektren vergrößert werden.

### 3.4 **Energiespektren bei Massenspektrometern umgekehrter Geometrie (MIKES)**

Mit Hilfe der MIKE-Spektrometrie können die Probleme umgangen werden, wie sie sich in den beiden vorher genannten Abschnitten darstellen. Hier findet eine Massenanalyse vor der Energieanalyse statt. Die Anordnung der Felder bietet somit die direkte Analyse von Tochterionen (DADI), die durch metastabile Zerfälle im ersten feldfreien Raum des Massenspektrometers entstanden sind. Das Magnetfeld wird entweder auf das Molekül- oder ein Bruchstückion einer bestimmten Masse eingestellt. Unterliegen diese Ionen im zweiten feldfreien Raum weiteren Zerfallsprozessen, so kann ein Massenspektrum aller Tochterionen ausschließlich durch die Variation der ESA-Spannung aufgenommen werden [2,13-15,23].

Fragmentierungen, die während der Beschleunigung oder innerhalb des Magneten stattfinden, werden weitgehend ausgeblendet. Nur Artefakte aus dem zweiten feldfreien Raum und Zerfälle innerhalb des ESA führen zu Störungen. Im allgemeinen sind MIKE-Spektren weit weniger durch Artefakte belastet als Spektren, die mit Massenspektrometern normaler Geometrie aufgenommen wurden.

### 3.5 **Variation der Beschleunigungsspannung und des Energiefilters ( $E^2/V = \text{konst.}$ )**

Mit Massenspektrometern normaler Geometrie ist es nicht ohne weiteres möglich, Spektren ähnlich den MIKE-Spektren aufzunehmen. Es bieten sich aber zwei Möglichkeiten an, dennoch solche massenanalysierten Energiespektren registrieren zu können:

- a. apparative Veränderungen des Massenspektrometers, indem ein zweiter ESA hinter den Magneten gesetzt wird [77,86], oder
- b. kombiniertes Scannen der Beschleunigungsspannung und der ESA-Spannung in der Weise, daß die Fokussierungsbedingungen für die metastabilen Ionen erfüllt sind.

Ein Vergleich der MIKE-Spektrometrie mit dem  $E^2/V$ -Linked-Scan wird von Beynon et al. [20] aufgeführt. Die Ähnlichkeit der Spektren ist ungemein groß. Der Hauptunterschied besteht jedoch darin, daß bei der Linked-Scan-Methode scharfe Peaks beobachtet werden, wogegen in der MIKE-Spektrometrie die Peakkonturen aufgrund von KER sehr verschieden sein können.

Die erste Methode ist auf Grund der wesentlichen apparativen Veränderung des Massenspektrometers sehr aufwendig und daher auch kaum verbreitet. Die zweite hingegen wurde Mitte der 70-er Jahre genauer untersucht [47,48,63] und oftmals eingesetzt.

Das Tochterion  $m_2^+$ , das im ersten feldfreien Raum des Massenspektrometers gebildet wurde, muß den jeweiligen Energie- und Impulsbedingungen genügen. Diese Bedingungen sind erfüllt, wenn das Tochterion  $m_2^+$  den gleichen Impuls wie das Mutterion  $m_1^+$  besitzt, da die magnetische Flußdichte während eines Scans nicht geändert wird. Diesen Impuls erreicht das Ion aber nur dann, wenn es zuvor eine etwas höhere kinetische Anfangsenergie  $eV_1$  als das Mutterion erhalten hat.

$$eV_1/eV_2 = m_1^{2+}/m_2^{2+} \quad (3.5)$$

Gleichzeitig muß das Tochterion den ESA passieren können, was eine Erhöhung der ESA-Spannung im Verhältnis der beiden Massen erfordert.

$$m_1^+/m_2^+ = E_2/E_1 \quad (3.6)$$

Wird die Gleichung (3.5) in Gleichung (3.6) eingesetzt, so ergeben sich die Bedingungen für diesen Linked-Scan.

$$E_2^2/E_1^2 = V_2/V_1 \quad (3.7)$$

oder allgemein

$$E^2/V = \text{konst.} \quad (3.8)$$

Die Anfangsbedingungen dieses Scans müssen eine Fokussierung des stabilen Mutterions gewährleisten. Das Spektrum selbst liefert sämtliche Tochterionen

zu einem vorgegebenen Mutterion (Tochterionenspektrum) [47,48,63,77].

Auch in diesen Spektren treten Artefakte auf. Die Gründe sind die gleichen wie bei den Scanmethoden vorher: Zerfälle innerhalb der nicht-feldfreien Räume oder durch die Abspaltung sehr kleiner Fragmente aus dem Molekülion innerhalb der Sektorfelder.

### 3.6 Variation des Energie- und des Impulsfilters

Die Scan-Methoden, die eine Variation der Beschleunigungsspannung  $V$  über einen großen Spannungsbereich voraussetzen, besitzen den Nachteil, daß sich die Fokussierungseigenschaften der Ionenquelle während eines Scans stark ändern. Durch dieses sogenannte '*detuning*' der Ionenquelle kommt es zu Problemen, wenn die relative Häufigkeit von Tochterionen sehr unterschiedlich ist oder wenn sehr kleine Peaks untersucht werden sollen. Diese Schwierigkeiten könnten umgangen werden, wenn jeder Peak neu fokussiert würde [15]. Ein weiterer entscheidender Nachteil bei einem  $V$ -Scan oder  $E^2/V$ -Scan ist der sehr eingeschränkte Massenbereich. Bei den meisten doppelfokussierenden Massenspektrometern kann die Hochspannung nur im Bereich 4:1 variiert werden, mit speziellen Vorkehrungen bis zu einem Bereich von 8:1.

Seit 1977 wurden daher neue Scan-Methoden zur Registrierung von metastabilen Ionen entwickelt.

Durch gemeinsames Scannen (Linked-Scan) des magnetischen und elektrischen Sektorfeldes eines doppelfokussierenden Massenspektrometers lassen sich gleiche Metastabilen-Spektren erzielen wie mit den vorher genannten Methoden. Diese neueren Scan-Arten können sowohl bei Massenspektrometern normaler Geometrie [78] als auch bei Geräten umgekehrter Geometrie [29] verwendet werden.

Abbildung 3.3 zeigt schematisch die Verhältnisse in der BE-Ebene für ein Massenspektrometer normaler Geometrie. Bei Massenspektrometern umgekehrter Geometrie ergeben sich auf Grund der Anordnung der Felder noch weitere Scan-Arten. Hier können auch metastabile Zerfälle aus dem zweiten feldfreien Raum mit geeigneten Linked-Scan-Methoden beobachtet werden (s. Tab. 3.1).

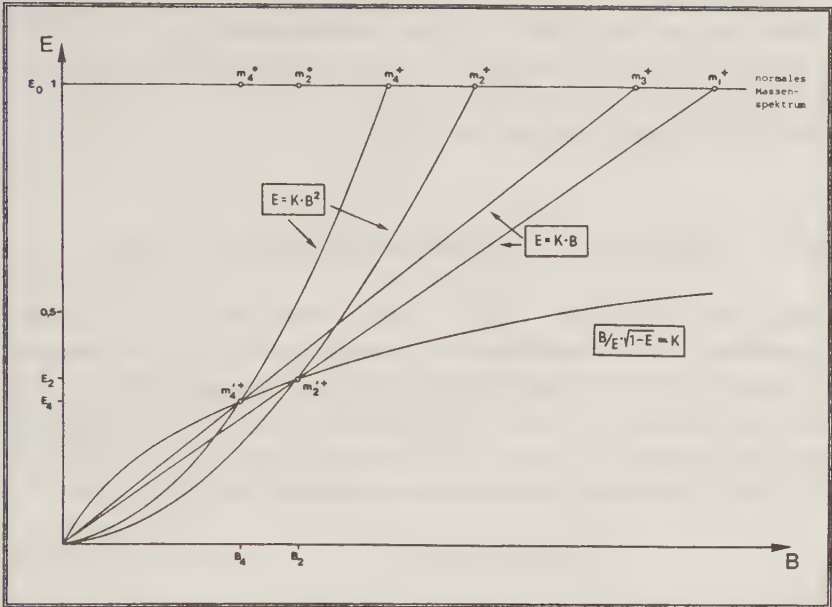


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der verschiedenen Scan-Arten in der BE-Ebene (Erklärung im Text).

Die Abbildung 3.3 beschreibt die Situation für zwei metastabile Übergänge:

$$\text{a. } m_1^+ \rightarrow m_2^+ + m_n \quad (3.9)$$

$$\text{b. } m_3^+ \rightarrow m_4^+ + m_n \quad (3.10)$$

Die Horizontale bei  $E_0$  zeigt das 'normale' Massenspektrum. Die zugehörigen metastabilen Ionen treten im normalen Massenspektrum bei den scheinbaren Massen  $m_1^* = m_2^2/m_1$  und  $m_3^* = m_3^2/m_4$  auf. In die Abbildung sind die  $B/E$ -Funktionsverläufe für die Ionen  $m_1^+$  und  $m_3^+$ , sowie die  $B^2/E$ -Funktionsverläufe für die Ionen  $m_2^+$  und  $m_4^+$  eingetragen.

Wenn bei beiden Zerfallsreaktionen das gleiche Neutralteilchen oder Radikal entsteht, so müssen die Ionen  $m_2^+$  und  $m_4^+$  (s. Abb. 3.3) den Bedingungen eines Neutralteilchen-Scans ( $B/E \cdot \sqrt{1-E}$ ) genügen (s. Abschn. 3.6.3.1). Umfas-

sende Untersuchungen zu diesen Methoden wurden 1977 von Beynon und Boyd [28] und 1978 von Jennings et al. [60] veröffentlicht. Trotz der heutigen Verbreitung und der großen Zahl an Anwendungsgebieten [19,27-30,37,49-50,60,78], wird immer wieder auf die Problematik dieser Methoden hingewiesen (s. auch Kap. 4, Artefakte). Im folgenden werden die B/E-Linked-Scan-Methoden im einzelnen beschrieben.

### 3.6.1 Lineare Variation des Impulsfilters (B/E = konst.)

Sollen alle Tochterionen eines einzigen Mutterions  $m_1^+$  in einem Metastabilen-Spektrum erfaßt werden, so müssen das Impuls- und Energiefilter linear geändert werden. Abbildung 3.4 zeigt schematisch einen B/E-Funktionsverlauf für ein Ion  $m_1^+$  (durchgezogene Linie) mit der Steigung  $K_1$ . Für jedes Mutterion  $m_1^+$  ergibt sich eine neue Konstante  $K$ , die im Gegensatz zum  $E^2/V$ -Scan für jedes Ion neu berechnet werden muß.

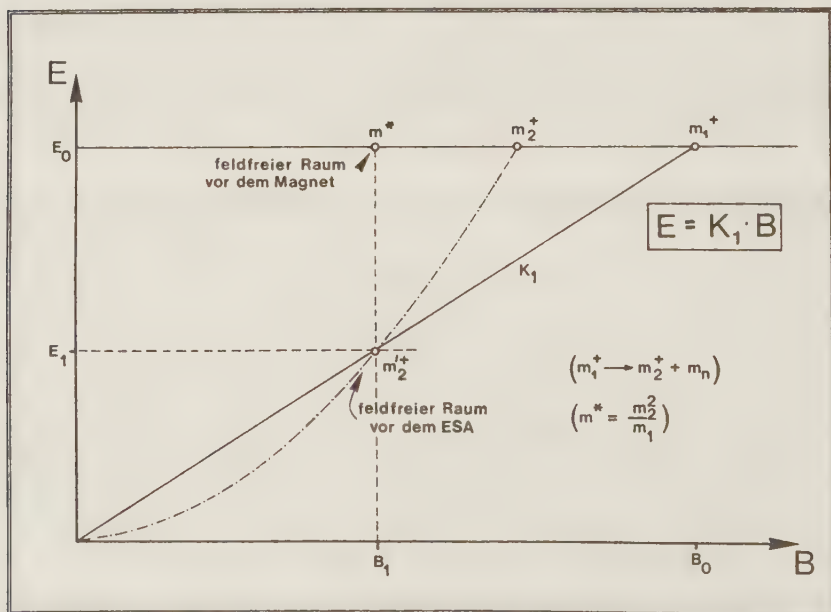


Abbildung 3.4: Schematisch dargestellter Funktionverlauf eines B/E-Linked-Scans (durchgezogene Linie) für Massenspektrometer normaler Geometrie

|                 | $m_1^+$ stabiles Mutterion                 | $m_2'^+$ metastabiles Tochterion                     |
|-----------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| $E_{(Kin)}$     | $\frac{1}{2} m_1 v_1^2 = eV_0$             | $\frac{1}{2} m_2' v_1'^2 = eV_0 (m_2/m_1)$           |
| Impuls:         | $m_1 v_1 = \sqrt{2eV_0 m_1}$<br>$= eB_0 R$ | $m_2' v_1' = \sqrt{2eV_0 (m_2^2/m_1)}$<br>$= eB_1 R$ |
| ESA-Bedingungen | $m_1 v_1^2 = 2eV_0$<br>$= eE_0 r$          | $m_2' v_1'^2 = 2eV_0 (m_2/m_1)$<br>$= eE_1 r$        |

Tabelle 3.2: Energie- und Impulsbedingungen in einem B/E-Linked Scan für die Ionen  $m_1$  und  $m_2$  (siehe auch Abb. 3.4).  $R$  = Radius des Magneten,  $r$  = Radius des ESA.

In Tabelle 3.2 sind die Durchlaß-Bedingungen des Mutter- und Tochterions zusammengefaßt.

Ist das Ion  $m_2'^+$  ein Tochterion des Ions  $m_1^+$  und wurde es im ersten feldfreien Raum gebildet, so besitzt das Ion  $m_2'^+$  nur noch denjenigen Bruchteil an kinetischer Energie, die dem Verhältnis der Massen Tochterion zu Mutterion ( $m_2^+/m_1^+$ ) entspricht. Damit das stabile Mutterion und das Tochterion ESA und Magnet passieren können, müssen die Bedingungen hierfür gleich sein. Setzt man also die Energie- und Impulsbedingungen aus Tabelle 3.2 für die beiden Ionen gleich, so ergibt sich:

$$B_1/B_0 = E_1/E_0 \quad (3.11)$$

oder allgemein

$$B/E = \text{konst.} \quad (3.12)$$

Es ist jedoch zu beachten, daß die Masse der Ionen  $m_2^+$  und  $m_2'^+$  gleich sind. Denn alle Ionen, die auf einem  $B^2/E$ -Funktionsverlauf liegen, haben die gleiche Masse, aber unterschiedliche Energie.

### 3.6.2 Quadratische Variation des Impulsfilters

Wird im Gegensatz zu einem B/E-Linked-Scan das Impulsfilter quadratisch verändert ( $B^2/E = \text{konst.}$ ), so erhält man ein Metastabilen-Spektrum, das alle Mutterionen  $m_1^+$  zu einem konstantem Tochterion  $m_2^+$  liefert. Bei Massenspektrometern normaler Geometrie lassen sich mit dieser Methode nur metastabile Übergänge aus dem ersten feldfreien Raum beobachten. Bei Massenspektrometern umgekehrter Geometrie können metastabile Ionen wahlweise aus dem ersten oder zweiten feldfreien Raum untersucht werden. Die Unterscheidung, aus welchem feldfreien Raum die Ionen erfaßt werden sollen, wird ausschließlich durch die Scan-Art festgelegt.

Sollen die metastabilen Ionen aus dem ersten feldfreien Raum registriert werden, so muß wie bei Massenspektrometern normaler Geometrie das Verhältnis  $B^2/E$  konstant gehalten werden. Um eine Registrierung der Ionen aus dem zweiten feldfreien Raum zu erreichen, muß dagegen das Produkt  $B^2 \cdot E$  konstant sein.

In den beiden folgenden Abschnitten werden diese beiden Linked-Scan-Methoden diskutiert.

#### 3.6.2.1 Quadratische Variation des Impulsfilters bei Massenspektrometern normaler Geometrie ( $B^2/E = \text{konst.}$ )

Ein  $B^2/E$ -Funktionsverlauf, der in Abbildung 3.5 als durchgezogene Linie dargestellt ist, zeigt die Lage aller metastabilen Tochterionen einer Masse, jedoch unterschiedlicher Energie. Die Peaks werden wie bei einem V-Scan oder MIKE-Spektrum entlang ihrer größten räumlichen Ausdehnung erfaßt und liefern ein genaues Abbild der Energieverteilung der metastabilen Ionen. Die Peakformen können in diesen Spektren sehr verschieden sein. In Abhängigkeit der Abbildungsfehler und des Energiebetrages, der bei einer Fragmentierung freigesetzt wird, erhält man Gauß-förmige, 'flat-top' oder 'dished' Peaks. Aus den Halbwertsbreiten des Tochter- und Mutterions kann diejenige Energie berechnet werden, die bei der Fragmentierung im feldfreien Raum freigesetzt wurde.



Das in der Ionenquelle gebildete stabile Ion  $m_2^+$  hat die volle Beschleunigungsenergie  $eV_0$  erhalten, wogegen das Ion  $m_2^{+'}$  nur noch einen Bruchteil an kinetischer Energie des Mutterions  $m_1^+$ , nämlich  $m_2/m_1$  besitzt.

Aus diesem Grund muß die ESA-Spannung soweit gesenkt werden, daß die ESA-Bedingungen dem Ion  $m_2^{+'}$  genügen. In der Tabelle 3.3 sind die Energie- und Impulsbedingungen für die beiden Tochterionen  $m_2^+$  und  $m_2^{+'}$  aufgeführt.

Verfährt man in gleicher Weise wie beim B/E-Linked Scan und setzt die Energie- und Impulsbedingungen für die beiden Ionen gleich, so ergibt sich:

$$B_1^2/B_0^2 = E_1/E_0 \quad (3.13)$$

oder allgemein

$$B^2/E = \text{konst.} \quad (3.14)$$

Auch hier gilt, daß für jedes einzelne Tochterion  $m_2^+$  eine neue Scan-Funktion berechnet werden muß.

Bei der Durchführung der  $B^2/E$ -Linked-Scans können Probleme auftreten, falls der Funktionsverlauf zu ungenau nachgebildet wurde. Da normalerweise die Peaks entlang des  $B^2/E$ -Funktionsverlaufs sehr schmal sind und schon eine geringe Abweichung vom Peakmaximum eine große Intensitätsänderung herbeiführt, muß bei dieser Scanart auf eine sehr exakte Funktionslage geachtet werden. Bei allen anderen Linked-Scan-Methoden ist eine kleine Abweichung von der genauen Funktionslage unkritisch, da alle Peaks in einem stumpfen Winkel geschnitten werden (s. Abb. 3.5), und eine kleine Abweichung vom Peakmaximum entlang des  $B^2/E$ -Funktionsverlaufs nur eine unwesentlichen Änderung der Peakintensität bewirkt.

### 3.6.2.2 Quadratische Variation des Impulsfilters bei Massenspektrometern umgekehrter Geometrie ( $B^2E = \text{konst.}$ )

Die einzelnen Linked-Scan-Methoden sind abhängig vom Typ des verwendeten Massenspektrometers, wie schon gezeigt wurde. Boyd et al. [31] stellten 1981 eine neue Scan-Art zur Registrierung von Mutterionenspektren für Massenspektrometer umgekehrter Geometrie vor. Es ist dabei zu beachten, daß bei dieser Scanmethode nur Ionen aus dem zweiten feldfreien Raum beobachtet werden können.

Wird bei dieser Scan-Art das Produkt  $B^2E$  konstant gehalten, so erhält man ein Mutterionenspektrum ähnlich denjenigen Spektren, die bei Massenspektrometern normaler Geometrie mit einem  $B^2/E$ -Linked-Scan erreichbar sind. Jedoch besitzt diese noch recht junge und neue Methode einige entscheidende Vorteile gegenüber einem  $B^2/E$ -Linked-Scan:

- a. Die Auflösung ist im Gegensatz zu einem  $B^2/E$ -Linked-Scan unabhängig von dem Anteil an Translationsenergie, die bei einem Fragmentierungsprozeß freigesetzt wird.
- b. Es kann eine bessere Auflösung als in einem  $B/E$ -Linked-Scan erreicht werden.
- c. Unter Verwendung eines dritten Sektorfeldes kann die Auflösung noch um ein Vielfaches gesteigert werden.

Betrachtet man wieder den metastabilen Fragmentierungsprozeß wie in Gleichung 3.1, der sich im zweiten feldfreien Raum des Massenspektrometers ereignen soll, so gelten für die Ionen  $m_2^+$  und  $m_2^{+'}$  die Energie- und Impulsbedingungen, wie sie in Tabelle 3.4 für diese Ionen aufgezeigt sind. Das Ion  $m_2^+$  wird in der Ionenquelle gebildet und muß ESA und Magnet ungehindert passieren können. Wird das Ion  $m_1^+$  in der Ionenquelle gebildet, so muß es zunächst den richtigen Impuls besitzen, um den Magneten zu durchlaufen, d.h. auch das Ion  $m_2^{+'}$  muß den gleichen Impuls wie das Ion  $m_1^+$  besitzen. Zerfällt es aber dann im zweiten feldfreien Raum zu einem Ion  $m_2^{+'}$ , so besitzt das Ion  $m_2^{+'}$  nur noch den Bruchteil an kinetischer Energie, der dem

|                 | $m_2^+$ stabiles Tochterion                | $m_2'^+$ metastabiles Tochterion im 2. ffr             |
|-----------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| $E_{(Kin)}$     | $\frac{1}{2} m_2 v_2^2 = eV_0$             | $\frac{1}{2} m_2' v_1'^2 = eV_0 (m_2/m_1)$             |
| Impuls:         | $m_2 v_2 = \sqrt{2eV_0 m_2}$<br>$= eB_0 R$ | $m_2' v_1' = \sqrt{2eV_0 m_1}$<br>$= m_1 v_1 = eB_1 R$ |
| ESA-Bedingungen | $m_2 v_2^2 = 2eV_0$<br>$= eE_0 r$          | $m_2' v_1'^2 = 2eV_0 (m_2/m_1)$<br>$= eE_1 r$          |

Tabelle 3.4: Impuls- und Energiebedingungen für einen B<sup>2</sup>E-Linked-Scan bei Massenspektrometern umgekehrter Geometrie

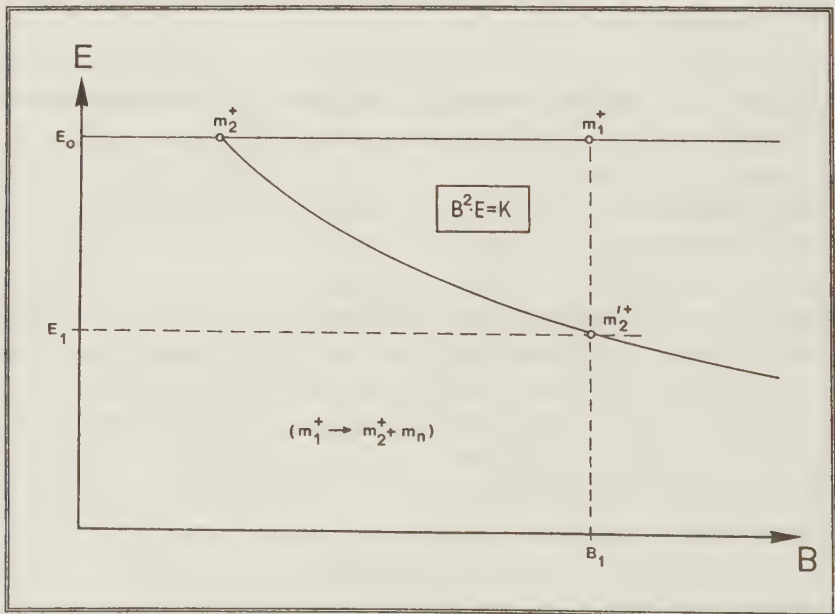


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Funktionsverlauf für  $B^2 E = \text{konst.}$

Verhältnis der beiden Massen  $m_1/m_2$  entspricht. Erst nach diesem Energieverlust kann es den ESA-Bedingungen genügen.

Setzt man also in gewohnter Weise die Impuls- und Energiebedingungen für die beiden Ionen ins Verhältnis, so ergibt sich

$$B_1^2 \cdot E_1 = B_2^2 \cdot E_2 \quad (3.15)$$

oder allgemein

$$B^2 \cdot E = \text{konst.} \quad (3.16)$$

Dieser Funktionsverlauf ist in der Abbildung 3.6 graphisch dargestellt.

### 3.6.3 Neutralteilchen-Linked-Scan

In Ergänzung zum B/E- und  $B^2/E$ -Linked-Scan gibt es einen dritten BE-Linked-Scan, der nur diejenigen metastabilen Ionen abbildet, die ein Neutralteilchen oder ein Radikal gleicher Masse verlieren. Die Abspaltung von Neutralteilchen, bzw. Radikalen, die auf die Anwesenheit bestimmter funktioneller Gruppen in einem Molekül schließen lassen, führt oft zu einer ergänzenden Erkenntnis bei der Interpretation von Massenspektren [71].

Schon seit vielen Jahren besteht großes Interesse, gerade diese Ionen zu erfassen [80-82]. Es wurde immer wieder versucht, mit verschiedenen Steuerungseinrichtungen oder durch apparative Veränderungen [81] an einfach- und doppelfokussierenden Massenspektrometern diese Molekülfragmente zu registrieren. Aber erst in den vergangenen vier Jahren konnte mit Hilfe der Linked-Scan-Techniken ein Hilfsmittel geschaffen werden, das eine einfache Registrierung der Ionen erlaubt, die das gleiche Neutralteilchen abspalten, jedoch mit der Einschränkung, diese Methode nur bei doppelfokussierenden Geräten anwenden zu können [31,51,63,71].

Auch dieser Methode sind Grenzen durch das Auftreten von Artefaktpeaks gesetzt [32-33,58,60-61,83-84], die vor allem durch eine begrenzte Energieauflösung bei Massenspektrometern des Typs Matauch-Herzog, durch Zerfälle innerhalb der Ionenquelle oder des ESA und durch sukzessive Fragmentierungsprozesse hervorgerufen werden.

Ebenso wie bei den Linked-Scans, bei denen das Impulsfilter quadratisch variiert wird, muß auch hier eine Unterscheidung zwischen Massenspektrometern normaler und umgekehrter Geometrie getroffen werden. Bei Massenspektrometern normaler Geometrie können nur Neutralteilchen-Scans durchgeführt werden, bei denen die Zerfälle innerhalb des ersten feldfreien Raumes stattfinden. Bei Massenspektrometern umgekehrter Geometrie können bei dieser Scanmethode auch Zerfälle innerhalb des zweiten feldfreien Raumes beobachtet werden.

### 3.6.3.1 Neutralteilchen-Linked-Scan bei Massenspektrometern normaler Geometrie

Die Abbildung 3.7 zeigt schematisch den Funktionsverlauf eines Neutralteilchenscans am Beispiel der Übergänge  $m_1^+$  nach  $m_2^+$  und von  $m_3^+$  nach  $m_4^+$ . Die Massendifferenz (Masse des Ions  $m_n$ ) zwischen den Ionen  $m_1^+$  und  $m_2^+$ , bzw.  $m_3^+$  und  $m_4^+$  sei gleich. Betrachtet man das Ion  $m_1^*$ , das im normalen Spektrum bei der scheinbaren Masse

$$m_1^* = m_2^{2+}/m_1^+ = B^2 R^2 / 2V_0 \quad (3.17)$$

beobachtet wird, so kann es nur bei derjenigen ESA-Spannung fokussiert werden, die auf den Wert  $E/E_0 = m_2/m_1$  gesenkt wird.

Mit Gleichung (3.17), mit  $m_2 = m_1 - m_n$  und mit  $E = m_2/m_1 = 1 - (m_n/m_1)$  ergibt sich:

$$m_1^* = \frac{m_n(E^2/E_0^2)}{1 - (E/E_0)} = \frac{B^2 R^2}{2eV_0} \quad (3.18)$$

Der Impuls des Neutralteilchens ist:

$$m_n v_1 = \sqrt{2m_n eV_0} \quad (3.19)$$

Die magnetische Bedingung für das gleiche Ion ist:

$$m_n v_1 / R = e B_n \quad (3.20)$$

Aus der Kombination der Gleichungen (3.18) und (3.19) mit (3.20) erhält man die Beziehung für einen einzelnen Neutralteilchen-Scan:

$$B/E \cdot \sqrt{1-E/E_0} = B_n/E_0 = \text{konst.} \quad (3.21)$$

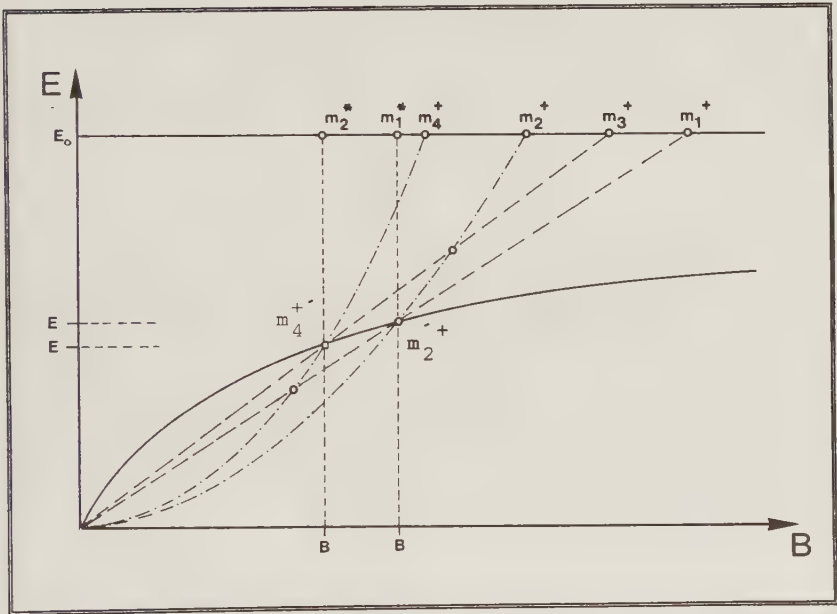


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung eines Neutralteilchen-Linked-Scans (Erklärungen siehe Text).

Da in Abbildung 3.7 beide Mutterionen das gleiche Neutralteilchen oder Radikal abspalten, müssen die Tochterionen  $m_2^+$  und  $m_3^+$  auf dem gezeigten Funktionsverlauf liegen. Zur Berechnung des Wertepaares für den ESA und Magnet gilt Gleichung 3.24, die aus den Gleichungen 3.22 und 3.23 abgeleitet werden kann:

$$E = m_2/m_1 = 1 - m_n/m_1 \quad (3.22)$$

$$m^* = m_2^2/m_1 \quad (3.23)$$

Nach der Eliminierung von  $m_1$  und  $m_2$  ergibt sich:

$$E = \frac{-m^* + \sqrt{m^{*2} + 4m^*m_n}}{2m_n} \quad (3.24)$$

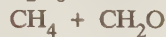
$m^*$  steht in dieser Gleichung stellvertretend für alle metastabilen Ionen, die im normalen Massenspektrum beobachtet werden können.

Alternativ kann natürlich auch das stabile Ion  $m_2^+$  aus den metastabilen Daten berechnet werden.

$$m_2 = 0.5 \cdot (m^{*2} + \sqrt{m^{*2} + 4m_n m^*}) \quad (3.25)$$

Trotz aller scheinbaren Vorteile dieser Scan-Art ist der Neutralteilchen-Linked-Scan nur mit Vorsicht zu gebrauchen, da nicht immer sichergestellt ist, daß das richtige Neutralteilchen gemessen wird. Dies soll an einem einfachen Beispiel verdeutlicht werden. Würde ein Scan für das Neutralteilchen mit der Masse  $m/z = 46$  durchgeführt, so kann das beobachtete Ion durch verschiedene aufeinanderfolgende Prozesse entstanden sein und zufällig der Masse des untersuchten Neutralteilchens entsprechen. Bei einer Messung sind diese Ionen nicht voneinander unterscheidbar, z. B.:

$$m/z = 46$$



An dieser Stelle hilft nur eine Massenfeinbestimmung weiter. Daneben kann die Interpretation dieser Spektren durch das Auftreten von Artefaktpeaks erschwert werden. Nicht nur Artefakte durch Zerfälle in der Ionenquelle oder innerhalb des ESA werden erfaßt, sondern auch Peaks aus den  $B^2/E$ -Scans. Diese Peaks sind nur sehr schwer zu erkennen, da sie etwa die gleiche Halbwertsbreite besitzen wie die gewünschten Übergangssignale.

### 3.6.3.2 Neutralteilchen-Linked-Scan bei Massenspektrometern umgekehrter Geometrie ( $B^2 \cdot (1-E) = \text{konst.}$ )

Will man bei Massenspektrometern umgekehrter Geometrie Spektren von Zerfallsreaktionen aus dem ersten feldfreien Raum erhalten, so gelten die gleichen Energie- und Impulsbedingungen wie bei Massenspektrometern normaler Geometrie.

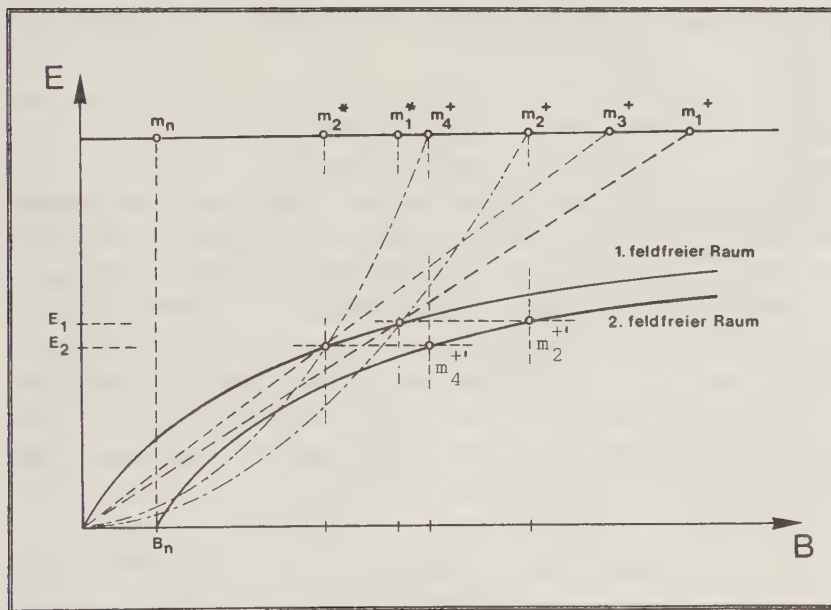


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Neutralteilchen-Linked-Scans für Zerfälle im ersten und zweiten feldfreien Raum eines Massenspektrometers umgekehrter Geometrie.

Sollen dagegen Ionen aus dem zweiten feldfreien Raum erfaßt werden, so müssen sich die Fokussierungsbedingungen etwas ändern. In Abbildung 3.8 sind die Neutralteilchen-Funktionsverläufe sowohl für den ersten als auch für den zweiten feldfreien Raum bei Massenspektrometern umgekehrter Geometrie dargestellt. Metastabile Ionen aus dem ersten feldfreien Raum treten grundsätzlich bei der scheinbaren Masse  $m_2^*$  und  $m_1^*$  auf, da sie erst nach ihrer Bildung die Sektorfelder durchlaufen. Metastabile Ionen aus dem zwei-

ten feldfreien Raum hingegen müssen mit ihrer ursprünglichen Energie den Magneten passieren, können aber durch den Verlust an kinetischer Energie während des Zerfalls nur bei derjenigen ESA-Spannung den ESA passieren, die wiederum dem Verhältnis der Massen entspricht. Somit müssen die metastabilen Ionen, wenn sie im zweiten feldfreien Raum entstehen, bei der gleichen magnetischen Flußdichte auftreten wie die Tochterionen im normalen Massenspektrum ( $m_2^+$  und  $m_4^+$ ). Daneben besitzen sie nach dem Zerfall die gleiche Energie wie die Ionen aus dem ersten feldfreien Raum und passieren den ESA auch bei den entsprechenden ESA-Spannungen. In der Abbildung 3.8 sind diese Ionen mit  $m_2^{+'}$  und  $m_4^{+'}$  bezeichnet.

### 3.7 Dreidimensionale Darstellung des BE-Raumes

Seit 1977 wird in Veröffentlichungen auf den Vorteil eines "*Profil mapping*" hingewiesen. Hierzu ist es nötig, den BE-Raum vollständig dreidimensional abzutasten [47-56,58]. Lacey und Macdonald [47-56] unternahmen mit als erste den Versuch, aus diesen Daten Konturdiagramme abzuleiten, um so die Problematik der Artefaktbildung und -erkennung zu untersuchen. Gleichzeitig konnten aus diesen Daten Mutter- und Tochterionenspektren rekonstruiert werden und in einigen Fällen sogar Neutralteilchenspektren. Auch auf dem kommerziellen Sektor findet diese Methode inzwischen ihre Anwendung [69,70].

Die Aufnahme solcher Spektren kann auf zwei verschiedene Weisen vorgenommen werden:

- Nach der Methode von Kiser und Shang Shi-Hwang [65], indem das Impulsfilter kontinuierlich verändert wird und gleichzeitig schnelle E-Scans durchgeführt werden.
- Mit Hilfe von nacheinander eingestellten ESA-Spannungen und einem normalen B-Scan, wie es von Lacey und Macdonald gemacht wurde [47-56]. Hierbei muß der Massenstartpunkt sehr genau reproduzierbar sein.

Allgemein gilt für alle Methoden, daß sie sehr zeitintensiv sind, vor allem bei

Substanzen mit großer molekularer Masse. Da aber in vielen Fällen auf Grund der Flüchtigkeit einer Substanz nur eine begrenzte Meßzeit zur Verfügung steht, wurden die Einzelscans hinsichtlich B oder E in zu großen Intervallen aufgenommen, was wiederum zu einem erheblichen Informationsverlust führte. Für eine graphische Darstellung des gesamten BE-Raumes mag dies nicht so sehr ins Gewicht fallen, bei der Reproduktion von Einzelspektren können aber keine genauen Peakkonturen mehr erreicht werden [58].

Bislang wurden solche Aufnahmen nur mit Massenspektrometern mit Nier-Johnson Geometrie [47-56] und an Massenspektrometern umgekehrter Geometrie [85] erprobt, was bedeutet, daß in allen gezeigten Spektren eine hohe Energieauflösung gegeben ist. Die Frage nach der Realisierbarkeit solcher Abbildungen hängt im wesentlichen von dem zur Verfügung stehenden Datensystem ab. So sind eine große Dynamik und eine hohe Sample-Rate unerlässlich, wenn innerhalb eines bestimmten vertretbaren Zeitlimits solche dreidimensionalen Darstellungen aufgenommen werden sollen. Mit kleineren Computersystemen ist dies nicht realisierbar.

Sind aber diese Voraussetzungen gegeben, so lassen sich einige Vorteile der Methode formulieren:

- In dreidimensionalen Darstellungen sind alle metastabilen Übergänge enthalten
- Zerfälle in nichtfeldfreien Räumen liefern charakteristische Profile und lassen sich leicht von Ionen, die im ersten oder zweiten feldfreien Raum entstanden sind, unterscheiden. Dies erleichtert die Erkennung von Artefaktpeaks und mindert die Gefahr einer Fehlinterpretation.
- Solche Darstellungen lassen sich auch unter CA-Bedingungen oder bei anderen Ionisierungsmethoden erstellen.

## 4 Artefaktpeaks in Linked-Scan-Spektren

In den meisten Arbeiten, die sich mit den verschiedenen Defokussierungstechniken beschäftigen, wird gleichzeitig über das Problem der Entstehung und vor allem der Erkennung von Artefaktpeaks diskutiert. Ihr Erscheinen hängt von verschiedenen gerätespezifischen Parametern sowie von der eingesetzten Untersuchungsmethode und nicht zuletzt von der zu untersuchenden Substanz selbst ab.

Grundsätzlich läßt sich aus den Arbeiten, die sich mit der Entstehung von Artefaktpeaks beschäftigen, ableiten, daß Artefakte stärker bei Massenspektrometern normaler Geometrie als bei Geräten umgekehrter Geometrie auftreten.

Lacey und McDonald [47-56] konnten mit den gezeigten Konturdiagrammen und mit dreidimensionalen Darstellungen entscheidend zur Klärung dieses Problems beitragen.

In diesem Kapitel soll erläutert werden, wie die sogenannten Artefaktpeaks entstehen und welche Methoden bekannt sind, sie zu erkennen und unter Umständen zu eliminieren.

Alle Arbeiten lassen sich in zwei Gruppen unterteilen, zum einen die Veröffentlichungen, die sich rein qualitativ mit der Entstehung von Artefakten beschäftigen [32-33,59,61-62, 84], und zum anderen diejenigen Arbeiten, die Lösungsvorschläge zur Unterdrückung von Artefaktpeaks anbieten [83].

Allgemein kann man drei Gruppen von Artefakten formulieren:

- Einflüsse aus benachbarten Scans, hervorgerufen durch mangelnde Energie- oder Massenauflösung (methodenspezifische Artefakte).
- Metastabile Tochterionen, die in nicht-feldfreien Räumen gebildet werden und den jeweils gültigen Energie- und Impulsbedingungen entsprechen.
- Tochterionen, die durch sukzessive Dissoziationsprozesse sowohl im ersten als auch im zweiten feldfreien Raum eines Massenspektrometers entstan-

den sind und zufällig den gegebenen Fokussierungsbedingungen entsprechen.

In den folgenden Abschnitten sollen die einzelnen Möglichkeiten der Artefaktentstehung näher untersucht werden.

#### 4.1 Artefakte durch Einflüsse aus benachbarten Scans

Eine Verdeutlichung für Artefakte, die durch eine mangelnde Energie- und Massenauflösung hervorgerufen werden, liefert Abbildung 4.1. In dieser Abbildung ist für den metastabilen Übergang  $m/z = 142$  nach  $m/z = 113$  des  $n$ -Dekan ein Konturplot dargestellt. Gleichzeitig ist der B/E-Funktionsverlauf für die Massen  $m/z$  140 bis  $m/z$  144 eingezeichnet. Der Peak für diesen metastabilen Zerfall liegt bei  $m/z$  89.92 und bei einer ESA-Spannung von 377.99 V. Es ist leicht zu erkennen, daß bei einer geringen Energieauflösung ein B/E-Linked-Scan für die Masse  $m/z = 142$  die Peaks aus den  $B^2/E$ -Linked-Scans der Massen  $m/z = 113$  und  $m/z = 112$  erfassen muß. Welche Auswirkung eine Erhöhung der Energieauflösung auf den Scan besitzt, ist ebenso leicht verständlich: Durch eine verringerte Breite der Peaks in Richtung des  $B^2/E$ -Funktionsverlaufs sollte sich der Peak für den zu untersuchenden Übergang in einem B/E-Linked-Scan nur unwesentlich ändern. Dagegen werden die Peaks der Nachbarscans nicht mehr in der Nähe des Peakmaximums, sondern bei einer wesentlich kleineren Intensität erfaßt. Dies gilt aber nur für Massenspektrometer mit hoher Energieauflösung, also Geräte mit Nier-Johnson- oder umgekehrter Geometrie.

Bei Massenspektrometern mit Mattauch-Herzog-Geometrie wird die Energieauflösung hauptsächlich durch die Weite der Aperturblende bestimmt, und somit ist eine Erhöhung der Energieauflösung mit großen Intensitätsverlusten verbunden.

Diese Artefakte sind methodenspezifisch und treten nur bei den B/E-Linked-Scans und den  $E^2/V$ -Linked-Scan auf. Aus diesem Grund werden sie besser als Interferenzpeaks bezeichnet, um sie von 'echten' Artefakten zu unterscheiden.

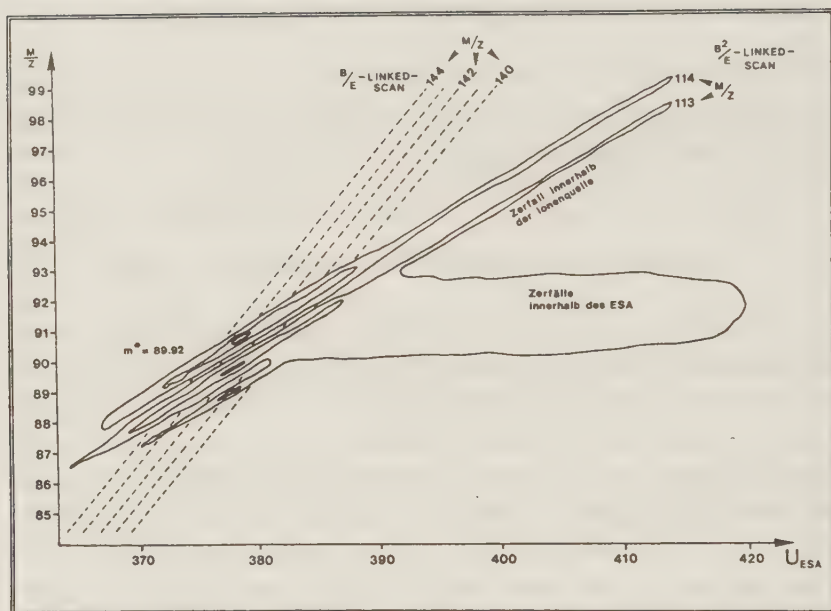


Abbildung 4.1: Konturplot des n-Dekan für den Übergang  $m/z$  142 nach  $m/z$  113. Eingetragen sind auch die  $B/E$ -Funktionsverläufe für die Massen  $m/z$  140 bis  $m/z$  144.

#### 4.1.1 Eliminierung von Interferenzpeaks

Shushan und Boyd [83] stellen eine Methode vor, mit der Interferenzpeaks eliminiert werden können. Sie zeigen, daß durch eine Modulation der Beschleunigungsspannung mit einer Wechselspannung ( $A \cdot \sin \omega t$ ) nur diejenigen Ionen selektiert werden, die exakt im Peakmaximum erfaßt wurden. Die Spannungsmodulation verschiebt die einzelnen Peaks in Richtung des  $B^2/E$ -Funktionsverlaufs, bzw. simuliert in einem kleinen Bereich einen V-Scan. Dadurch werden die Peaks in ihrer größten räumlichen Ausdehnung erfaßt.

Bei der Aufnahme eines  $B/E$ -Spektrums würde also ein Peak, der symmetrisch um das Peakmaximum gemessen wird, als Antwortsignal nur harmonische Anteile der doppelten Modulationsfrequenz ( $2\omega$ ) liefern. Würde dagegen bei der Messung eine Flanke des Peaks erfaßt, so zeigt sich das Antwortsignal mit der Modulationsfrequenz ( $\omega$ ). Wird der Peak nur noch am Fuß

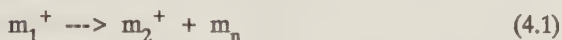
erfaßt, so ergeben sich komplexe Wellenformen, die viele harmonische Schwingungen der Modulationsfrequenz enthalten. Am geeignetsten erscheint es daher, mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers die entsprechenden Frequenzen zu filtern oder sie einer Fourier-Analyse zu unterziehen. Shushan und Boyd [71] zeigen auch den erfolgreichen Einsatz eines Lock-In-Verstärkers bei der Aufnahme von Neutral-Teilchen-Linked-Scans, da diese Spektren besonders stark mit Artefaktpeaks aus benachbarten B/E- und B<sup>2</sup>/E-Linked-Scans durchsetzt sind.

## 4.2 Zerfälle innerhalb der Ionenquelle

Bei der Betrachtung von Ionen, die innerhalb der Beschleunigungsstrecke fragmentieren, muß zwischen zwei verschiedenen Zuständen unterschieden werden:

- a. die Beschleunigungsspannung wird während eines Scans variiert
- b. die Beschleunigungsspannung ist konstant

Diese Unterscheidung muß vorgenommen werden, da die einzelnen Ionen nach einem Durchlaufen der Beschleunigungsstrecke unterschiedliche Energien besitzen und bei einem V-Scan alle Ionen, die registriert werden, die gleiche Masse haben. Dieser Betrachtung soll wieder der metastabile Übergang



zugrunde gelegt werden.

### 4.2.1 Zerfälle innerhalb der Ionenquelle bei variabler Beschleunigungsspannung (V-Scan)

Bei einem V-Scan besitzen alle Ionen  $m_1^+$ , die das Potential  $V_0$  der Ionenquelle ungestört durchlaufen, die kinetische Energie  $eV_0$ . Unter normalen Bedingungen ist die ESA-Spannung so eingestellt, daß alle Ionen diesen passieren können. Wenn ein metastabiler Zerfall im ersten feldfreien Raum statt-

findet, wo keine zusätzliche Beschleunigungsenergie auf das Tochterion  $m_2^+$  einwirkt, könnte das gebildete Tochterion den ESA nicht mehr durchlaufen, da es nur noch einen Teil der kinetischen Energie des Mutterions  $m_1^+$  besitzt, nämlich

$$E_{(\text{Kin})} = (m_2/m_1) eV_0 \quad (4.2)$$

Damit diese Tochterionen den ESA dennoch passieren können, bestehen zwei Möglichkeiten:

- a. es wird die ESA-Spannung um den Bruchteil  $m_2/m_1$  gesenkt oder
- b. es wird die Beschleunigungsspannung  $V_0$  um den Bruchteil  $m_1/m_2$  erhöht.

Beide Möglichkeiten führen zu dem gleichen Ergebnis: Das metastabile Tochterion  $m_2^+$  kann bei gleicher magnetischer Flußdichte den Detektor erreichen. Findet dieser Dissoziationsprozeß dagegen innerhalb der Beschleunigungsstrecke der Ionenquelle statt, so besitzen Mutter- und Tochterion nicht mehr die gleiche kinetische Energie, weil das Tochterion nach dem Zerfall einen zusätzlichen Energiebetrag durch die restliche Potentialdifferenz der Ionenquelle erhält. Die Energie des Tochterions ist somit:

$$E_{(\text{Kin})} = (m_2/m_1) eV_1' + (eV_1 - eV_1') \quad (4.3)$$

wobei  $V_1$  die gesamte Beschleunigungsenergie für das Ion  $m_1^+$  und  $V_1'$  den Anteil von  $V_1$  darstellt, den das Ion vor dem Zerfall durchläuft. Wird diese Tochterionenenergie der Anfangsbedingung aller Tochterionen, die im ersten feldfreien Raum entstanden, gleichgesetzt, so ergibt sich:

$$eV_0 = (m_2/m_1) eV_1' + (eV_1 - eV_1') \quad (4.4)$$

oder

$$V_1' = m_1/(m_1 - m_2) \cdot (V_1 - V_0) \quad (4.5)$$

Dies bedeutet, daß bei einem V-Scan die Tochterionen, die innerhalb der Beschleunigungsstrecke der Ionenquelle entstanden sind, bei einer kleineren Beschleunigungsspannung ESA und Magnet passieren müssen.

### 4.2.2 Zerfälle innerhalb der Ionenquelle bei konstanter Beschleunigungsspannung

Wird dagegen die Beschleunigungsspannung konstant gehalten und die ESA-Spannung variiert, so gilt das gleiche wie bei einer Variation der Beschleunigungsspannung. Das in der Quelle gebildete Ion erscheint bei einer ESA-Spannung  $E_1$ , die berechnet werden kann aus:

$$E_1 = 2(V_1 - V_1') + 2V_1(m_2/m_1) \quad (4.6)$$

Diese ESA-Spannung liegt zwischen  $E_0$ , der ESA-Spannung für ein normales Massenspektrum, und  $E_2$ , derjenigen ESA-Spannung, bei der das metastabile Ion auftritt, wenn es im ersten feldfreien Raum gebildet wurde, also:

$$E_2 \leq E_1 \leq E_0 \quad (4.7)$$

Da zwar die Masse der Tochterionen gleich ist, die Anfangsenergie aber eine andere, müssen diese Ionen den Magneten bei einer unterschiedlichen Feldstärke durchlaufen. Der Impuls des Teilchens, das in der Ionenquelle gebildet wurde, ist demnach:

$$m_2 v_1 = \sqrt{(m_2^2/m_1) e V_1' + 2m_2 \cdot (e V_1 - e V_1')} \quad (4.8)$$

In einem  $B^2/E$ -Linked-Scan treten diese Ionen zwischen den einzelnen Peaks entlang dem Funktionsverlauf selbst auf (s. Abb. 4.1). Diese Signale können in einem  $B/E$ -Linked-Scan auftreten, der weit von dem eigentlichen Übergangssignal entfernt liegt, und Störungen in Spektren hervorrufen, die mit diesem Übergangssignal in keiner Verbindung stehen.

## 4.3 Fragmentierungen innerhalb des ESA

Die meisten Ionen, die innerhalb des ESA zerfallen, gehen verloren und können nicht fokussiert werden. Wenn aber die Masse des gebildeten Neutralteilchens sehr klein ist, so ist der Flugweg des Tochterions nur sehr unwesentlich anders als der des Mutterions oder aber der Fragmentierungspro-

zeß findet kurz vor dem Ausgang des ESA statt. Unter diesen Umständen ist es möglich, daß das Tochterion fokussiert wird. Vor allem geschieht dies bei Massenspektrometern des Typs Mattauch-Herzog, da hier ein relativ breiter Spalt zwischen ESA und Magnet angeordnet ist [87].

Schon 1968 wurden ausführliche Untersuchungen von Schulze und Burlingame [88] zu diesem Problem an einem Massenspektrometer dieses Typs durchgeführt. Auch die Arbeiten von Lacey und Macdonald [47-56] geben mit den gezeigten Konturdiagrammen einen guten Überblick für Fragmentierungen, die innerhalb des ESA stattfinden (s. hierzu auch Abb. 4.1).

#### 4.4 Artefaktbildung auf Grund sukzessiver Zerfallsprozesse

Bei der Aufnahme von Tochterionenspektren ( $B/E = \text{konst.}$ ) erscheinen manchmal breite Peaks bei nicht-integralen Massen, die darüber hinaus keinem Übergang in diesem Spektrum zugeordnet werden können. Bilton et al. [59] geben eine mögliche Erklärung solcher Peaks für ein Massenspektrometer normaler Geometrie, wogegen Morgan et al. [32] eine Begründung bei Massenspektrometern umgekehrter Geometrie liefert. Beiden Untersuchungen ist gemein, daß Fragmentierungen sowohl im ersten als auch im zweiten feldfreien Raum betrachtet werden müssen und es bestimmte Bedingungen hinsichtlich der Einstellung der Felder ESA und Magnet gibt, die eine Fokussierung von Ionen erlauben, die nicht zum eigentlichen Zerfallsschema gehören.

Betrachtet man die Fragmentierung im ersten feldfreien Raum bei einem Massenspektrometer normaler Geometrie

$$m_1^+ \rightarrow m_2^+ + m_n \quad (4.9)$$

so besitzt das Ion  $m_2$  die kinetische Energie  $(m_2/m_1)eV_0$  und den Impuls

$$m_2 v_1 = \sqrt{2eV_0 \cdot (m_2^2/m_1)} \quad (4.10)$$

Nunmehr wird ein B/E-Linked-Scan für ein Ion  $m_3^+$  durchgeführt, das in der Ionenquelle gebildet wurde und gleichzeitig vier Bedingungen erfüllen muß:

1.  $m_3^+$  darf nicht das Molekülion sein
2.  $m_1^+ < m_3^+ < m_2^+$
3.  $m_3^+$  ist kein Tochterion von  $m_2^+$
4.  $m_3^+$  muß ein metastabiles Ion sein

Dieses Ion  $m_3^+$  kann den ESA nur dann passieren, wenn seine kinetische Energie annähernd der kinetischen Energie des Ions  $m_2^+$  entspricht, nämlich  $(m_2/m_1) eV_0$ . Ebenso müssen die Impulsbedingungen für beide Ionen gleich sein. Das ist aber nur erreichbar, wenn das Ion  $m_3^+$  im zweiten feldfreien Raum zu einem Ion  $m_4^+$  zerfällt und die kinetische Energie  $(m_4/m_3) eV_0$  sowie den Impuls  $\sqrt{(m_4^2/m_3) \cdot 2eV_0}$  besitzt. Setzt man die Impulsbedingungen für die Ionen  $m_2^+$  und  $m_4^+$  gleich, so erhält man die Masse des Artefaktions:

$$m_4^2/m_3 = m_2^2/m_1 \quad (4.11)$$

Bei Massenspektrometern umgekehrter Geometrie sind diese Artefaktpeaks nicht so leicht zu erkennen, da sie häufig der Breite normaler Peaks entsprechen. Sie können dann nur auf Grund ihrer nicht-integralen Massenzahl erkannt werden. In diesem Fall müssen die Impulse von  $m_2^+$  und  $m_3^+$  übereinstimmen:

$$m_3 v_3 = \sqrt{2eV_0 m_3} = \sqrt{2eV_0 \cdot m_2^2/m_1} \quad (4.12)$$

Würde das Ion  $m_3^+$  unverändert den ESA erreichen, könnte es diesen nicht mehr passieren, da es nicht die richtige Energie besitzt. Zerfällt das Ion  $m_3^+$  jedoch im zweiten feldfreien Raum zu einem Ion  $m_4^+$ , so muß gelten:

$$m_4/m_3 = m_2/m_1 \quad (4.13)$$

Das Ion  $m_4^+$  entspricht somit den ESA-Bedingungen und kann detektiert werden. Die Masse der Artefaktpeaks ergibt sich aus:

$$m_4 = (m_2 m_3)/m_1 \quad (4.14)$$

Ergänzend stellen Ast et al. [33] fünf weitere Möglichkeiten vor, wie in der

MIKE-Spektrometrie Artefaktpeaks entstehen können. Wichtig in dieser Arbeit ist, daß zum ersten Mal auch doppelt geladene Ionen betrachtet werden und daß unter CA-Bedingungen durch 'charge stripping'-Prozesse Ionen entstehen können, die in MIKE-Spektren als Artefaktpeaks registriert werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die meisten Untersuchungen über Artefaktpeaks an Massenspektrometern umgekehrter Geometrie vorgenommen wurden und somit größere Klarheit über die Entstehung und Erkennung solcher Peaks geschaffen wurde. Für Massenspektrometer normaler Geometrie fehlt bislang eine zusammenfassende Arbeit, vor allem für die B/E-Linked-Scan-Methoden.

## 5 Aufbau eines digitalen Steuerungs- und Datenerfassungssystems

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften des verwendeten Massenspektrometers Varian MAT-731<sup>(1)</sup> mit Mattauch-Herzog Geometrie und die Konfiguration der Datensysteme für die Linked-Scan-Methoden beschrieben.

### 5.1 Spezifikationen des Massenspektrometers Varian MAT-731

Das in dieser Arbeit verwendete Massenspektrometer ist ein doppelfokussierendes Massenspektrometer mit Mattauch-Herzog-Geometrie des Typs Varian MAT-731<sup>(1)</sup>. Seine wesentlichen technischen Daten sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt. Diese Daten beziehen sich auf die am Massenspektrometer vorgenommenen Veränderungen bezüglich Pumpsystem und Ionenquelle. Veränderungen, die während früherer Arbeiten auf Grund unterschiedlicher Studien vorgenommen wurden, sind nicht berücksichtigt. Ein Funktionsschema des Massenspektrometers zeigt die Abbildung 5.1.

Der Magnetstromregler (BAN) steuert analog den Magneten und über eine Feldplatte wird die magnetische Flußdichte gemessen.

Das Hochspannungsgerät für den ESA steuert gleichzeitig die Spannungsversorgung der Ionenquelle.

Für den Anschluß des Massenspektrometers an digitale Datensysteme mußte eine digitale Steuerung des Hochspannungsgerätes für den ESA installiert werden und ein Anschluß des Feldplattenverstärkers und des SEV-Systems vorgesehen werden.

Die Realisierung dieser vorgenommenen Anschlüsse und die verwendeten Datensysteme werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

---

(1) FINNIGAN MAT GmbH, Bremen, vormalig VARIAN MAT

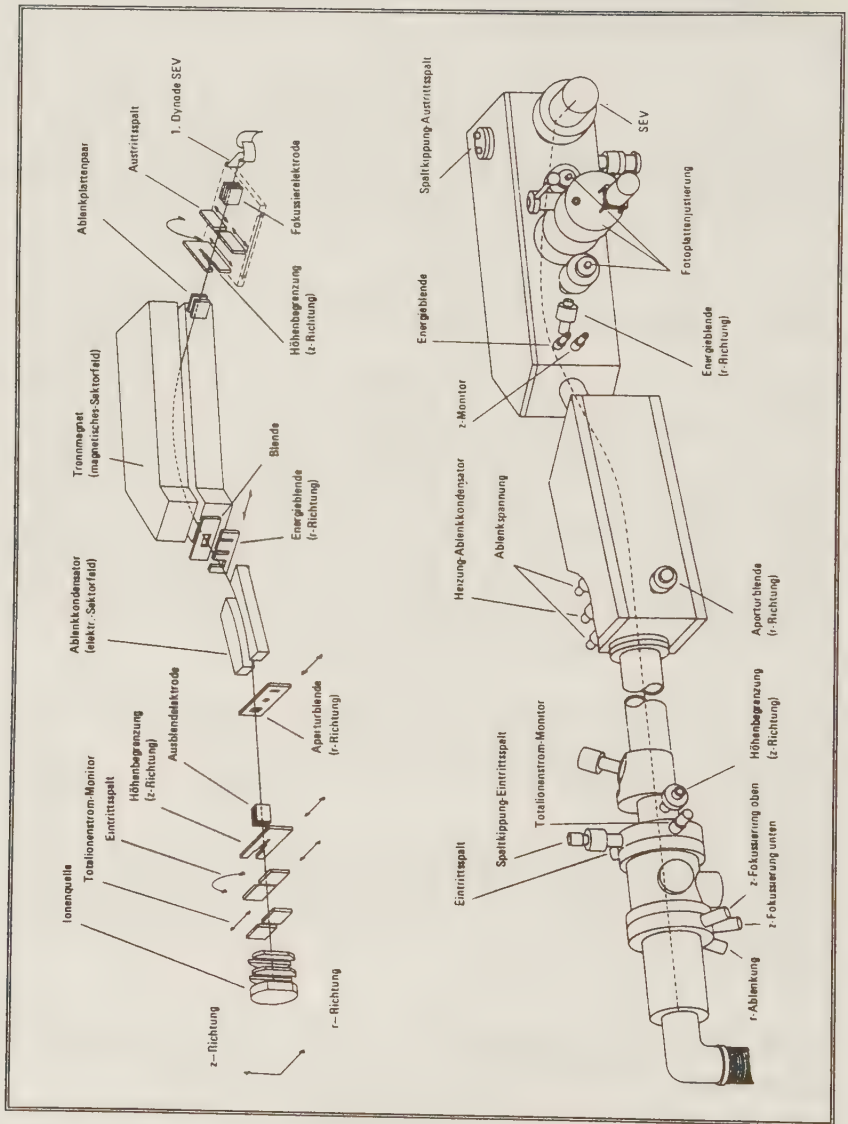


Abbildung 5.1: Funktionsschema des Massenspektrometers VARIAN MAT-731.

Auflösevermögen: max. 70 000 (10% Tal)

Empfindlichkeit:

Bei Auflösung 1000 (10% Tal)  $> 5 \cdot 10^{-10}$  C/ $\mu$ g  
für den Molekülpeak des Cholesterins.

Genauigkeit der Massenbestimmung:

1 ppm mit Massenvergleichsgerät  
( für Massendifferenzen  $< 10\%$  )

Massenbereich:

1 ... 1500 bei 8 kV Beschleunigungsspannung  
4 ... 6000 bei 2 kV Beschleunigungsspannung

Massendurchlauf:

Durch Änderung des Magnetfeldes:  
exponentiell von niedrigen zu hohen Massen  
und umgekehrt, linear von niedrigen zu  
hohen Massen. Max. Durchlaufgeschwindigkeit:  
3 s/Massendekade

Systemaufbau:

Mattauch-Herzog-Geometrie mit Kugelkonden-  
sator: Ablenkradius elektrisch 470 mm  
magnetisch 380 mm

Registrierung:

Elektrisch über Sekundärelektronenvervielfacher (Verstärkung  $> 1.000.000$ ) mit nachgeschaltetem Gleichstromverstärker (20 kHz)

Ionenquelle:

Selbstgefertigter Ionenquellenblock mit der originalen Intensitron-Elektronenstoß-Ionenquelle der Fa. Varian MAT. Gegenüber dem Schubstangeneinlaß ist eine FAB-Atomstrahlquelle eingesetzt.  
Elektronenenergie einstellbar zwischen 5 eV und 200 eV.

Pumpsystem:

Differenzpumpeinrichtung mit Trennventil zwischen Analysator und Ionenquelle.  
Trennsystem: Ionengetterpumpe 110 l/s

Druck:  $5 \cdot 10^{-9}$  Torr

Ionenquelle: Turbopumpe 330 l/s,

Druck:  $10^{-8}$  Torr

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der wichtigsten technischen Daten des Massenspektrometers Varian MAT-731

## 5.2 Überlegungen zur Auswahl und Konzeption des Datensystems

Das Gesamtkonzept des erstellten Steuerungs- und Datenerfassungssystems basiert auf Erfahrungen, die mit einem Mikrocomputer-System (INTEL 8080A<sup>(1)</sup>) zur Aufnahme von Linked-Scan-Spektren gemacht wurden [15]. Der Mikroprozessor wurde hier zur Steuerung des elektrostatischen Analysators und der Beschleunigungsspannung, nicht aber zur Daten-Acquisition eingesetzt. Die Spektrenaufnahme erfolgte meist analog oder mit einem separaten Datensystem (VARIAN SS100). Die Erfahrungen machten deutlich, daß es sinnvoll ist, Steuerung und Datenerfassung auf zwei getrennten Computersystemen durchzuführen, daß es aber zu verschiedenen Problemen führt, wenn diese beiden Systeme nicht miteinander gekoppelt sind. Durch eine Kopplung wird die erforderliche Synchronisation der beiden Computer erreicht.

Bei der Überlegung, welcher Mikrocomputer am besten den gestellten Forderungen gerecht wird - hierzu gehört auch die Möglichkeit der routinemäßigen Programmentwicklung und ein hohes Maß an Flexibilität bei allen Ein-/Ausgabe-Operationen - ergab sich, daß nur 16-Bit Mikrocomputer-Systeme die erforderliche Flexibilität sowohl bei der Datenerfassung als auch bei der Datenverarbeitung gewährleisten.

Die Wahl fiel auf das diskettengestützte Mikrocomputer-System DEC LSI 11/2<sup>(2)</sup>, das durch seine modulare Struktur den Anforderungen entsprechend konzipiert werden konnte. Ein weiterer Vorteil für eine LSI 11/2 bestand darin, daß dieser Prozessor über einen in die CPU integrierten Baustein verfügt, der Multiplikation, Division, arithmetischen Shift in Festkommaarithmetik sowie die vier Grundrechenarten in Gleitkommaarithmetik mit Doppel-

---

(1) INTEL CORPORATION, Santa Clara, USA

(2) DIGITAL EQUIPMENT CORP., Maynard Massachusetts, USA

wortformat erlaubt. Außerdem läßt der Aufbau der Befehlsstruktur für alle Operationen eine einheitliche Klasse von Instruktionen zu. Alle Datenregister in Peripherieschaltkreisen werden ebenso behandelt wie Zellen des Arbeitsspeichers, bzw. interne Register. Die Register unterscheiden sich lediglich im Zahlenwert ihrer Adressen. Dies ermöglicht die direkte Verknüpfung aller Datenregister in einem Befehl - der traditionelle Umweg über den Akkumulator als Nadelöhr für alle Datenbewegungen entfällt.

Daten lassen sich von der Zentraleinheit (CPU) direkt in einem Peripherieregister manipulieren, ohne sie erst in einen Speicher oder ein internes Register zu holen und diese damit zu verändern. Die Manipulation kann dabei von jedem der vorhandenen Befehle durchgeführt werden.

Für eine bequeme Programmierung und eine erhöhte Rechengeschwindigkeit enthält die LSI 11/2 acht generelle Register zu je 16 Bit, frei verwendbar als Akkumulator, Index-Register, Zähler oder Zwischenspeicher. Sie lassen sich ohne Einschränkungen für alle arithmetischen und logischen Operationen einsetzen. Die Rechengeschwindigkeit liegt in Abhängigkeit von der Adressierungsart im Bereich von 4  $\mu$ s pro Befehl (Modus 0 - Register-Operationen) bis zu maximal 18  $\mu$ s pro Befehl (Modus 7 - indirekte Adressierung). Dies kann zwar einen größeren Zeitbedarf als bei einem schnellen 8-Bit System bedeuten, ist aber wegen der eleganteren und vor allem kürzeren Programmierweise leicht auszugleichen. Ein weiterer großer Vorteil gegenüber anderen Systemen ist die flexible interrupt-gesteuerte Datenübertragung. Jeder Peripherieschaltkreis verfügt hierfür über eine eigene Vektoradresse, die bei einer Unterbrechungsanforderung die Adresse der Interrupt-Routine, sowie Informationen über die Priorität beinhaltet. Hinzukommt, daß bei dem Einsatz einer LSI 11/2 keinerlei Entwicklungen für die Hardware anfallen, außer einer Anpassung des Mikrocomputer-Systems an das Massenspektrometer.

Als Betriebssystem wurde das Echtzeitbetriebssystem RT 11 eingesetzt. Zur Entwicklung der nötigen Software stand ein interaktiv arbeitender Texteditor, ein Macro-Assembler, ein Linker sowie ein Fortran-Compiler zur Verfügung. Aus Gründen der Kompatibilität und der Erleichterung bei der Softwareentwicklung wurde deshalb als Zweitprozessor ein gleiches Mikrocomputer-System eingesetzt.

Weiterhin galt es auszuloten, mit welchen zusätzlichen peripheren Schaltkreisen die beiden Prozessoren die geforderte Aufgabe bewältigen können.

Um eine Differenzierung der beiden Systeme im folgenden zu erleichtern, sollen sie als AP I und AP II bezeichnet werden.

### 5.3 Konfiguration der Prozessoren

Die endgültige Konfiguration der beiden Prozessoren ergab sich aus ihrer Aufgabenteilung. Das System AP I sollte die

- Programmentwicklung
- Daten-Acquisition fuer
  - a. normale Massenspektren
  - b. Linked-Scan-Spektren
- Spektrenverarbeitung

unterstützen und das System AP II sollte die

- ESA-Steuerung
- Magnetfeld-Steuerung
- Messung der magnetischen Flußdichte

ermöglichen. Diese Verteilung von Acquisition und Steuerung schien für eine schnelle Aufnahme von Linked-Scan-Spektren vernünftig. Daneben bestand eine weitere Anforderung an beide Systeme, sie als autonome Einzelsysteme für andere Aufgaben heranziehen zu können, so zum Beispiel zur Messung von Ionisations- und Appearance-Potentialen [89]. Diese Forderung verbot einen Master-Slave-Betrieb der Mikrocomputer. Beide Mikrocomputer-Systeme wurden daher vollständig getrennt aufgebaut. Abbildung 5.2 zeigt schematisch den Zusammenschluß der beiden Mikrocomputer und des Massenspektrometers MAT-731.

In den folgenden Abschnitten soll die Konfiguration der beiden Prozessor-Systeme näher beschrieben werden.

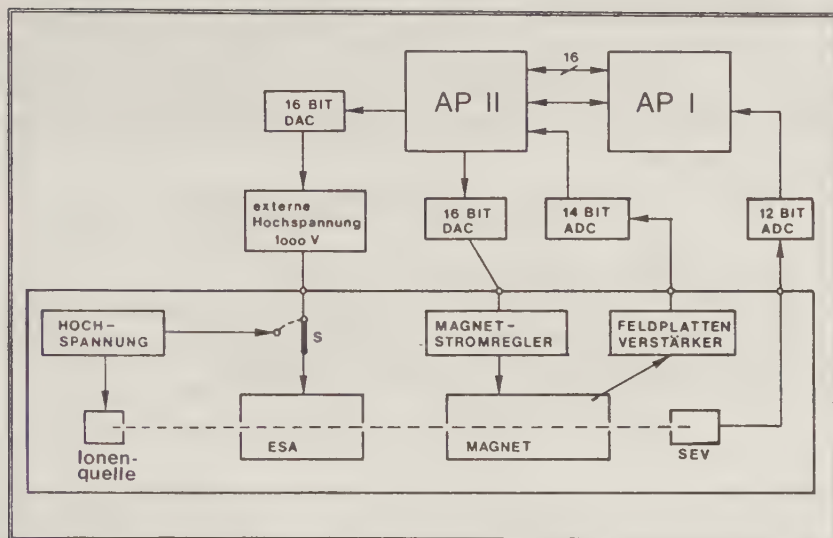


Abbildung 5.2: Schematisches Schaubild des Massenspektrometers Varian MAT-731 und Anschluß der Microcomputer an das Massenspektrometer.

### 5.3.1 Acquisitionsprozessor (AP I)

Das Mikroprozessor-System AP I enthält neben der 16-Bit CPU mit dem Instructionssatz für Fest- und Gleitkommaarithmetik 64 K Byte dynamischen Schreib-Lese-Speicher. Aus der Wortorganisation des Speichers ergeben sich damit 32 K Worte zu je 16 Bit. Mehr Speicherzellen kann die LSI 11/2 in der Grundversion nicht adressieren. Daneben verbindet ein Floppy-Disk-Controller den Prozessor mit einem Doppel-Disketten-Laufwerk. Jede dieser Disketten kann 120 K Worte speichern, die in 480 Blöcken zu je 256 Worten formatiert werden. Ein Acquisitionsmodul<sup>(1)</sup> mit einem 12-bit-A/D-Wandler (max. Sample-Rate 40 kHz) verbindet den Signalausgang des Massenspektrometers mit dem Mikrocomputer. Der A/D-Wandler ist in drei Verstärkungsstufen einstellbar, die aus einem Programm heraus angewählt werden können. Um Echtzeitmessungen durchzuführen, ist in das System eine Echtzeit-Uhr integriert.

(1) DATA TRANSLATION DT 1761, Natick Massachusetts, USA

Sie läßt sich frei programmieren, wobei Zykluszeiten im Bereich von Mikrosekunden bis zu Sekunden möglich sind. Insgesamt stehen drei serielle Schnittstellen zur Verfügung, die die Verbindung zur Systemkonsole, zum AP II und zu dem Datensystem SS200<sup>(1)</sup> (s. Abb. 5.7) herstellen. Ein paralleles Interface dient neben einer seriellen Schnittstelle als schneller Kommunikationskanal zum AP II.

Der Speicher wird unter RT 11 wie folgt belegt (s. Abb 5.3):

a. Speicherbelegung nach einem Neustart des Systems:

Die obersten 4 K-Worte werden immer für die Peripherie-Register reserviert. Weitere 4 K Worte finden Verwendung für den 'System device handler' und den Betriebsmonitor, bzw. seinen Stackpointer.

|      | A                              | B                              |
|------|--------------------------------|--------------------------------|
| 32 K | Device Register                | Device Register                |
| 28 K | System device handler          | System device handler          |
|      | RMONSJ and its Stack           | RMONSJ and its stack           |
|      | Usr                            | Usr                            |
|      | KMON and its stack             | User Job                       |
|      | Available space for User Job   |                                |
| 1000 |                                | Default user job stack space   |
| 500  | Device Interrupt Vector        | Device Interrupt Vector        |
| 60   | System communication area      | System communication area      |
| 40   | Hardware/Software Trap Vectors | Hardware/Software Trap Vectors |

Abbildung 5.3: Speicherbelegung nach einem Neustart des Systems (A) und nach einem Programmstart (B). Die Speicherbelegung gilt für den RT 11 SJ-Monitor (s. DEC LSI 11/2 Systemhandbuch).

(1) Datensystem SS200, FINNIGAN MAT, Bremen

Darauf folgt der Kommando-Interpreter und dessen Stackpointer, sowie Nutzer-Routinen (USR). Die untersten 128 Worte des Kernspeichers enthalten die Interrupt- Vektoradressen und ein Datenfeld, das der allgemeinen Systemkommunikation dient. Somit stehen zur Programmentwicklung ca. 20 KW Speicher zur Verfügung.

b. Belegung des Speichers nach einem Programmstart:

In diesem Fall wird unterhalb der Adresse  $1000_8$  der Stackpointer für das laufende Programm angelegt und ab Adresse  $1000_8$  das neue Programm geladen. Der Kommando-Interpreter, sowie der USR-Bereich dürfen überschrieben werden. So steht ein Speicherbereich von ca. 24 K Worten für Programme und für die Aufnahme von Daten zur Verfügung.

### 5.3.2 Steuerprozessor (AP II)

Das Mikrocomputersystem AP II benötigt keine so große Ausbaustufe wie das System AP I. Ein nicht-flüchtiger Speicher ist nicht erforderlich, da das Laden von Programmen oder Datentabellen, sowie das Starten von Programmen über eine der Schnittstellen zum AP I erfolgen kann.

Das System AP II beinhaltet eine LSI 11/2 CPU mit zusätzlich 4 K Worten dynamischem Speicher und ebenso wie AP I einen Arithmetik-Prozessor. Mit 16 KW Speichererweiterung verfügt das System über insgesamt 20 K Worte. Dieser relativ große Speicherbedarf ist darin begründet, daß bei der Registrierung von Linked-Scan-Spektren Tabellen zur Steuerung des ESA und der magnetischen Flußdichte angelegt werden müssen. Diese Tabellen benötigen mindestens 16 K Worte Speicherplatz. Eine serielle und eine parallele Schnittstelle bilden die Verbindung zum Prozessor AP I. Ein weiteres paralleles Interface dient als Schnittstelle zur Steuerung von ESA und Magnet, bzw. zur Datenübernahme von der digitalen Massenanzeige.

Die Port- und Vektor-Adressen aller eingesetzten Schnittstellen (AP I und AP II) sind im Anhang A in Tabelle A1 und A2 zusammengefaßt.

## 5.4 Feldmessung und digitale Massenanzeige

Bei den Linked-Scan-Methoden ist in einigen Fällen die Steuerung des Magnetfeldes und der ESA-Spannung erforderlich.

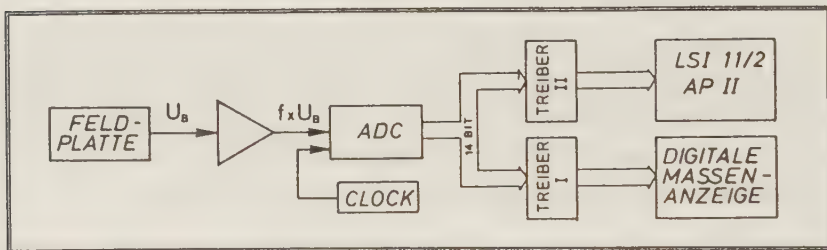


Abbildung 5.4: Messung der magnetischen Flußdichte, Verstärkung und Digitalisierung des Signals, Weiterleiten des Binär-Signals an die digitale Massenanzeige und AP II.

Da aber die ESA-Spannung in Abhängigkeit der magnetischen Flußdichte geregelt werden muß, ist es unbedingt erforderlich, die magnetische Flußdichte oder ein ihr proportionales Signal zu messen. Dies legt den Gedanken nahe, die Messungen gleichzeitig für eine digitale Massenanzeige zu nutzen. Es wurde eine Schaltung entwickelt, die es erlaubt, die Feldplattenspannung ( $U_B$ ) zu digitalisieren und diese gewonnenen Daten sowohl einem Mikrocomputer, der eine digitale Anzeige der zugehörigen Massenzahl vornimmt, als auch an den Prozessor AP II zur Steuerung der Linked-Scan-Methoden weiterzuleiten (Abb.5.4).

### 5.4.1 Feldmessung

Die Messung der magnetischen Flußdichte wird mit einer separaten Feldplatte vorgenommen, die anstelle einer früher installierten Hallsonde in das Massenspektrometer eingebaut wurde. Der Feldplatten-Verstärker, der auch die Thermostatisierung der Feldplatte selbst regelt, wird durch ein Netzgerät aus der digitalen Massenanzeige versorgt. Die nötige Spannungsstabilisierung der Versorgungsspannungen erfolgt im Meßverstärker selbst. Das analoge Aus-

gangssignal des Meßverstärkers wird einem 'Sample & Hold'-Verstärker<sup>(1)</sup> zugeführt und hier verstärkt, daß am Eingang eines folgenden 14-Bit-A/D-Wandlers<sup>(1)</sup> maximal 10V zur Verfügung stehen. Die digitalisierten Daten werden über zwei Treiberstufen einmal dem AP II und zum anderem der digitalen Massenanzeige zugeführt. Der A/D-Wandler arbeitet zyklisch, d.h. er wird nicht durch eine externe Schaltung gestartet, sondern triggert sich nach jeder vollzogenen Wandlung selbst (s. Abb. 5.5 und Anhang B). Jeder Zyklus wird mit einem 300 ns langen Startimpuls SOC<sup>(2)</sup> eingeleitet. Durch die negative Flanke dieses Impulses wird das Wandlungs-Kontrollbit EOC<sup>(2)</sup> gesetzt, das der digitalen Massenanzeige und dem AP II anzeigt, daß keine Daten übernommen werden dürfen. Nach max. 25  $\mu$ s ist ein Wandlungs-Zyklus abgeschlossen und die neuen Daten liegen am parallelen Ausgang des A/D-Wandlers stabil an. Gleichzeitig wird das Kontrollbit rückgesetzt und triggert mit dieser negativen Flanke einen WAIT-Zyklus, der seinerseits nach 25  $\mu$ s die nächste Wandlung einleitet. Der WAIT-Zyklus ist erforderlich, um die Übernahme des neuen Datenwortes zu ermöglichen. Die Wandlungsfrequenz liegt somit bei 20 kHz.

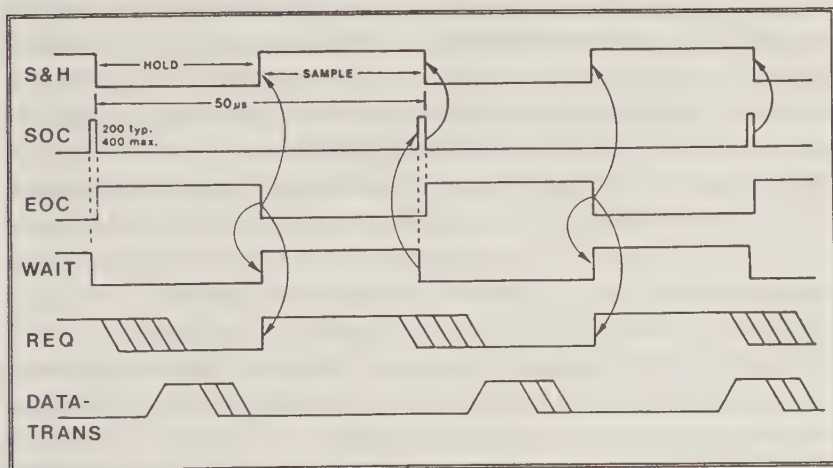


Abbildung 5.5: Zeitverhalten des A/D-Wandlers für zwei Perioden bei der Messung magnetischer Flußdichten.

(1) ANALOG DEVICES, ADC 1130 / SHA 1144, Massachusetts USA

(2) SOC = Start of Conversion, EOC = End of Conversion

Die Abbildung 5.5 zeigt das Zeitverhalten von zwei Wandlungsperioden. Nach jeder Wandlung kann, wenn im AP II das entsprechende 'Interrupt-Enable-Bit' gesetzt ist, eine Unterbrechung über den Interrupt-Eingang 'REQ B' der parallelen Schnittstelle erfolgen. Die Unterbrechung muß vom System AP II über 'DATA TRANS' quittiert werden (s. auch DEC LSI Systemhandbuch). Insgesamt kann ein Massenzahlenbereich von ca. 20 bis 950 Masseneinheiten erfaßt werden.

Im unteren Massenzahlenbereich entspricht dies bei einem theoretischem Auflösungsvermögen des A/D-Wandlers von  $1/16384$  einer Genauigkeit von 0.05 amu und verschlechtert sich im oberen Massenzahlenbereich auf ca. 0.09 amu. Der Grund für die verschiedene Auflösung innerhalb des Massenzahlenbereiches liegt in der nicht linearen Kennlinie der Feldplatte. Unter Berücksichtigung eines Linearitätsfehlers des A/D-Wandlers von 0.5 LSB ist eine Massenauflösung besser als eine zehntel Masseneinheit erreichbar.

## 5.4.2 Digitale Massenanzeige

Die digitale Massenanzeige besteht aus einem Einplatinen-Mikrocomputer<sup>(1)</sup> und enthält eine INTEL 8080A CPU, 1 KB RAM, sowie 3 KB PROM (s. Anhang D1 und D2). Außerdem bedient diese Einheit ein achtstelliges Anzeigenfeld zur Darstellung der Massenzahl oder von Speicherinhalten und einen Parallel-Port, über den die digitalisierten Feldplattenwerte übernommen werden. Über ein hexadezimalen Tastenfeld mit acht zusätzlichen Funktionstasten kann der Mikrocomputer gestartet oder programmiert werden. Das Blockschaltbild in Abbildung 5.6 gibt schematisch den Aufbau der digitalen Massenanzeige wieder. Zur Programmentwicklung und zum Start von Programmen steht ein 1 K Byte langes Monitorprogramm zur Verfügung.

Die Befehle des Monitorprogramms sind im Anhang E zusammengefaßt und beschrieben. Im normalen Routinebetrieb des Labors übernimmt der Mikrocomputer die Anzeige der aktuellen Massenzahl.

---

(1) Für die hilfreiche Unterstützung und Bereitstellung von Platinenfolien danke ich Herrn Dr. Bender, Lehrstuhl für elektronische Datenverarbeitung der Ruhruniversität Bochum.

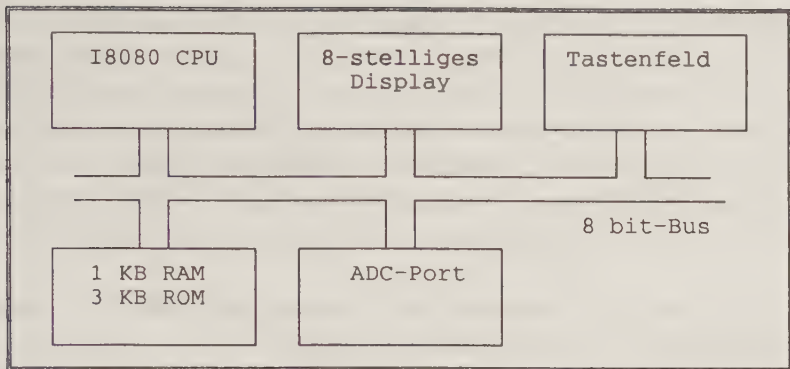


Abbildung 5.6: Blockschaltbild der digitalen Massenanzeige im Massenspektrometer VARIAN MAT 731

Eine flimmerfreie Anzeige auf dem Display wird erreicht, wenn mindestens 50 Werte pro Sekunde zur Anzeige gebracht werden. Dieses Zeitlimit würde auf Grund des Zeitbedarfs des Programms eine Akkumulation von ca. 150 Messungen erlauben. Eine Berücksichtigung von mehr als 64 Meßwerten führt aber zu keiner entscheidenden Verbesserung der Genauigkeit.

Bei der Programmentwicklung für die digitale Massenanzeige stellte sich das Verfahren, Massenzahlen nach einem Polynom zu berechnen, als zu langsam heraus, da der Funktionsverlauf der Feldplattenspannung nicht mit einer Funktion niedrigen Grades darstellbar ist [5]. Aus diesem Grund wurde eine Tabelle für jede achte Masseneinheit mit dem entsprechenden binären Wert des A/D-Wandlers, sowie die zugehörige dezimale Massenzahl angelegt.

Nach einem Programmstart zur Anzeige von Massenzahlen wird diese Tabelle in den flüchtigen Speicher verlagert. Dies eröffnet die Möglichkeit einer Korrektur der Tabelle, falls die angezeigte Massenzahl zu sehr von der tatsächlichen Massenzahl abweicht. Die Erstellung der Werte-Tabelle erfolgte im statischen Betrieb des Massenspektrometers, indem die charakteristischen Peaks des Perfluorokerosin (PFK) manuell eingestellt und die zugehörigen binären Werte des A/D-Wandlers ermittelt wurden. Zwischen zwei gemessenen Datenpunkten - der Abstand zweier benachbarter Datenpunkte ist kleiner als 19 Masseneinheiten - wurde linear interpoliert, und so eine Tabelle für den Massenzahlenbereich von 20 - 950 m/z erstellt. Die Tabelle für die Feld-

plattenwerte und die dezimalen Massenzahlen wurden in einem PROM unter den Adressen 0800<sub>16</sub> und 0900<sub>16</sub> abgelegt. Im laufenden Programm werden im ersten Schritt 64 Meßwerte übernommen und gemittelt. Dieser gemittelte Meßwert wird anschließend mit den Tabellen-Werten verglichen und durch eine lineare Interpolation zwischen den benachbarten Tabellenwerten eingeordnet. Die entsprechende dezimale Massenzahl wird auf dem Display angezeigt.

Das Verfahren, die Ermittlung der Massenzahl mit Hilfe einer Tabelle durchzuführen, besitzt zwei entscheidende Vorteile:

1. die Nichtlinearität der Feldplatte wird ohne zusätzliche Ausgleichsrechnung berücksichtigt,
2. der Zeitbedarf zur Ermittlung einer neuen Masseneinheit ist sehr gering.

Während dieser Arbeit stellte sich heraus, daß sich die Fokussierungseigenschaften des Massenspektrometers nur unwesentlich im Laufe der Zeit ändern und somit eine Korrektur der Tabelle nicht erforderlich wurde. Zu beachten ist allerdings, daß die Tabelle ausschließlich bei einer Beschleunigungsspannung von 8 kV gültig ist. Sollte die Beschleunigungsspannung des Massenspektrometers geändert werden, so muß auch die Tabelle den neuen Bedingungen angepaßt werden (z.B. bei einem V-Scan).

## **5.5 Anschluß der Mikrocomputer an das Massenspektrometer**

In diesem Abschnitt soll die Ankopplung der Mikrocomputer an das Massenspektrometer Varian MAT-731 vorgestellt werden. In der Abbildung 5.7 sind schematisch die Verbindungen zwischen den Systemen AP I und AP II und dem Massenspektrometer dargestellt. Drei Parameter lassen sich in einem doppelfokussierenden Massenspektrometer steuern, die Beschleunigungsspannung, die ESA-Spannung und die magnetische Flußdichte. Welche dieser Felder gesteuert werden und auf welche Weise dies geschieht, soll in den nächsten Abschnitten beschrieben werden.

Auf eine Regelung der Beschleunigungsspannung wurde in dieser Arbeit aus drei Gründen bewußt verzichtet, weil

- a. das Massenspektrometer MAT-731 ein Einheit zur Steuerung der Beschleunigungsspannung enthält und somit Scans mit einer Variation der Beschleunigungsspannung (V-Scan) mit computerunterstützter Datenerfassung auch ohne digitale Regelung der Beschleunigungsspannung durchführbar sind,
- b. bei der Aufnahme eines V-Scans auf Grund einer Defokussierung der Ionen Scans nur über einen Spannungsbereich von max. 4:1 möglich sind,
- c. der Informationsgehalt eines V-Scan-Spektrums auch mit Hilfe eines  $B^2/E$ -Linked-Scan erhalten werden kann.

Zur Aufnahme von Linked-Scan-Spektren müssen die ESA-Spannung und die magnetische Flußdichte frei einstellbar sein. Beide Felder werden daher über zwei Digital-Analog-Wandler - im weiteren als D/A-Wandler bezeichnet - angesteuert. Der Prozessor AP II übernimmt die Ansteuerung der beiden D/A-Wandler, indem über eine 16-bit-Parallelschnittstelle die entsprechenden digitalen Datenworte bereitgestellt werden. Die D/A-Wandler arbeiten zyklisch und konvertieren alle 30  $\mu$ s das am digitalen Eingang anliegende Bitmuster (s. Anhang C). Deshalb muß das Datenwort in einem Zwischenspeicher gesichert werden. Dieser Zwischenspeicher kann der Ausgabe-Puffer einer Parallelschnittstelle sein, weil der Puffer den zuletzt eingeschriebenen Wert solange speichert, bis ein neuer Wert ausgegeben wird.

Um aber einen möglichst geringen Hardware-Aufwand zu erreichen, werden über eine Parallelschnittstelle beide D/A-Wandler angesprochen. Für beide D/A-Wandler ist somit ein eigener 16-bit-Zwischenspeicher vorgesehen. Dieser Zwischenspeicher garantiert während einer Wandlungsperiode ein unverändertes Bitmuster am Eingang des D/A-Wandlers. Eine Unterscheidung der beiden Zwischenspeicher wird über das im Statuswort der Schnittstelle frei setzbare Kontrollbit CSR 1 vorgenommen ( 0 = 1. Puffer, 1 = 2. Puffer ).

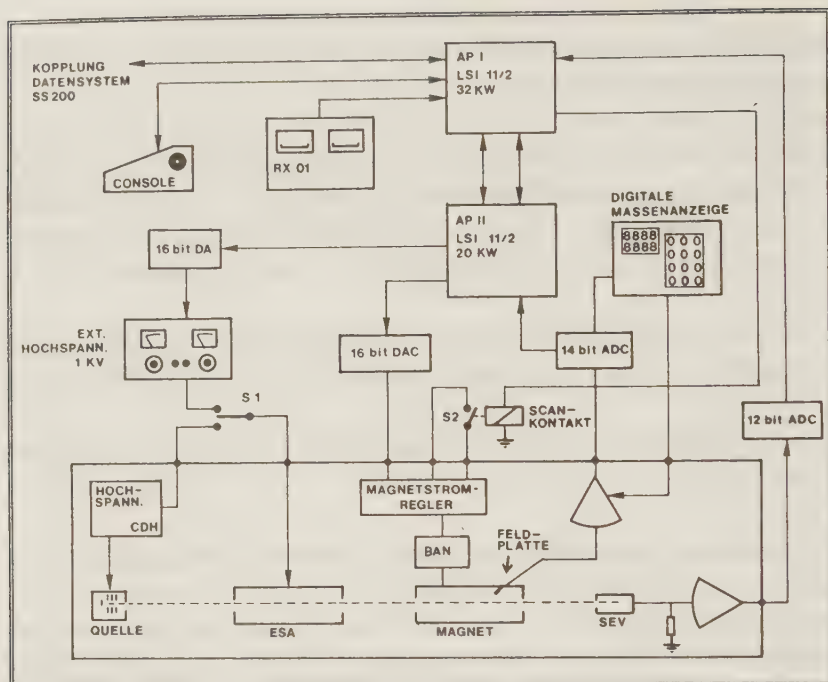


Abbildung 5.7: Funktionaler Zusammenhang zwischen den Mikroprozessorsystemen AP I und AP II, sowie dem Massenspektrometer MAT 731. Erklärung siehe Text.

Beim Einschreiben eines neuen Datenwortes in den Ausgabespeicher der Parallel-Schnittstelle wird gleichzeitig über die Steuerleitung 'NEW DATA READY' ein Ladeimpuls (750 ns) zur Verfügung gestellt, der zur Übernahme des aktuellen Datenwortes in den angewählten Zwischenspeicher ausgenutzt wird. Die beiden 16-bit-D/A-Wandler<sup>(1)</sup> liefern eine Ausgangsspannung von maximal 10 V. Unter Berücksichtigung eines Linearitätsfehlers von  $\pm 2$  LSB ergibt sich hieraus ein Auflösungsvermögen von ca. 600  $\mu$ V. Im Anhang G sind die Stromlaufpläne der Zwischenspeicher sowie die Beschaltung der beiden D/A-Wandler wiedergegeben.

(1) DATEL DAC 169-16B, Massachusetts USA

## 5.5.1 Regelung des elektrostatischen Analysators (ESA)

Der Prozessor AP I übernimmt neben der Datenacquisition das Ein- und Ausschalten des Scankontaktes, falls zur Aufnahme eines Spektrums die Variation des Magnetfeldes erforderlich ist.

Da im Normalbetrieb des Massenspektrometers die Regelung des in das Massenspektrometer integrierte Hochspannungsgerätes (CDH) durch den ESA vorgenommen wird und somit die ESA-Spannung nicht unabhängig von der Hochspannung geregelt werden kann, ist es unumgänglich, die Spannungsversorgung des ESA für die Steuerung der einzelnen Linked-Scan-Methoden von der Hochspannung zu trennen und durch ein extern, regelbares Hochspannungsgerät zu ersetzen. Das in dieser Konfiguration verwendete externe Hochspannungsgerät<sup>(1)</sup> ist stufenlos in einem Spannungsbereich von 0 - 1000 V einstellbar und kann darüberhinaus durch eine analoge Regelspannung von 0 bis 5 V gesteuert werden. Der Schalter S1 (s. Abb. 5.7) ermöglicht ein Umschalten zwischen Normalbetrieb und Steuerung des ESA durch die externe Hochspannung.

Sollen bei der Aufnahme eines normalen Massenspektrums alle Ionen den Fokusbedingungen des ESA genügen, so muß die ESA-Spannung ungefähr 500 V betragen (bezogen auf eine maximale Beschleunigungsspannung von 8 kV). Da oberhalb dieser Spannung Ionen den ESA nicht mehr passieren können, kann die maximale Einstellung der ESA-Spannung auf diesen Wert begrenzt werden. Um die gesamte Dynamik des D/A-Wandlers zu nutzen, wird seine Ausgangsspannung von 10 V auf 2.5 V reduziert, indem am Regeleingang des externen Hochspannungsgerätes ein Spannungsteiler installiert wurde. Die kleinstmögliche Spannungsdifferenz beträgt somit 35 mV. Da die natürliche Energiebreite von metastabilen Ionen bei 1 - 2 eV liegt, können demnach bei größtmöglicher Auflösung der ESA-Spannung zwischen 30 und 60 Meßpunkte/Peak erreicht werden. Diese Anzahl an Meßpunkten reicht aus, um ein genaues Abbild des Peakprofils in Richtung der Energieskala zu bekommen.

---

(1) KEPCO APH 1000M, New York, USA

## 5.5.2 Regelung der magnetischen Flußdichte

Die Ansteuerung des Magneten erfolgt in ähnlicher Weise wie die des ESA. Der Eingang des Regelverstärkers im Magnetstromregler (BAN) wurde derart modifiziert, daß auch hier eine Umschaltung zwischen Normalbetrieb und externer Regelung möglich wurde. Da die Signalpegel am Eingang des Regelverstärkers sehr klein sind und darum lange Zuleitungen vermieden werden mußten, geschieht die Umschaltung mit Hilfe eines Reed-Relais direkt am Eingang des Regelverstärkers. Der Regelkreis ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Der Mikrocomputer AP II (a) ist zugleich Vergleichsstelle und Regler. Die Stellgröße (b) wird vom Magnetstromregler gebildet und die Regelgröße (c) liefert die Feldplatte im Massenspektrometer. Die computergestützte Steuerung des Magneten stellte sich jedoch auf Grund der Größe und Trägheit des Magneten als sehr schwierig heraus. Erfahrungen, die an dem einfachfokussierenden Massenspektrometer MAT CH7 [81] hinsichtlich einer feldgesteuerten Regelung des Magneten gemacht wurden, ließen sich nicht ohne weiteres auf dieses Massenspektrometer übertragen.

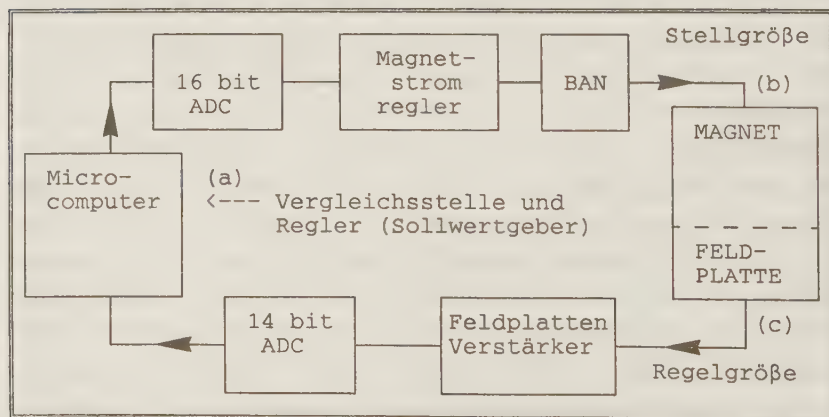


Abbildung 5.8: Regelstreckenverlauf zur Regelung des Magneten am Massenspektrometer MAT-731. (a) Vergleichsstelle und Regler, (b) Stellgröße, (c) Regelgröße.

Eine Feldregelung ohne Rückführung, d.h. ohne Messung der aktuellen magnetischen Flußdichte, erwies sich als nicht durchführbar. Es mußte somit ein Regelalgorithmus gefunden werden, der den Eigenschaften dieses Magneten

exakt angepaßt ist. Auf Grund der Meßgenauigkeit der magnetischen Flußdichte über die digitale Massenanzeige sollte eine Einstellung besser als 0.1 amu erreichbar sein.

Die meisten Probleme ergaben sich bei der Steuerung von kleinen Massensprüngen. Eine geringfügige Spannungsänderung am Eingang des Regelverstärkers der Magnetfeldregelung (BAN) bewirkte wegen der Hysteresse des Magneten keinerlei Änderung in der tatsächlichen magnetischen Flußdichte. Die Annahme, daß kleine Änderungen der magnetischen Flußdichte schneller durch einen geeigneten Regelalgorithmus zu erreichen sind als große, erwies sich als falsch. Aus diesem Grund mußte bei kleinen Massensprüngen im ersten Schritt eine relativ große Änderung der magnetischen Flußdichte herbeigeführt werden, um dann nach einem allgemeingültigen Regelalgorithmus die neue Masse einzustellen.

Folgender Regelalgorithmus wurde entwickelt:

Zunächst wird geprüft, ob die neu einzustellende Masse sich mindestens um zehn Masseneinheiten von der alten Masse unterscheidet. Ist dies nicht gegeben, so wird ein Massensprung erzeugt, der dieser Massendifferenz entspricht. Hierauf wird festgestellt, ob die Regelung zu kleineren oder zu größeren Massenzahlen erfolgen soll. Da der Magnet einige Zeit benötigt, um aus dem statischen in den dynamischen Zustand zu gelangen, ist es unbedingt erforderlich, diesen Übergang zu testen. Ohne Prüfung kann es geschehen, daß die Regelspannung schon höher als die eigentlich erforderliche Spannung ist und somit der Magnet größere Änderungen der magnetischen Flußdichte vornimmt als unbedingt nötig. Im dynamischen Zustand kann der Regelalgorithmus eine schnelle Änderung des Magnetfeldes erzeugen.

Bei einer Umkehrung der Regelrichtung muß das Gleiche wie bei einer Anlaufphase des Magneten beachtet werden. Auch hier muß, bevor die magnetische Flußdichte schnell geändert werden darf, geprüft werden, ob der Magnet die neue Regelrichtung angenommen hat. Bei der Annäherung an die neu einzustellende Masse muß vor jedem neuen Regelschritt dem Magneten über eine Zeitschleife genügend Zeit gegeben werden, sich den neuen Bedingungen anzupassen. Eine Änderung der Regelspannung muß in diesem Bereich sehr vorsichtig vorgenommen werden. Im Durchschnitt ist die Einstellzeit für eine neue Masse dreißig Sekunden. Die Einstellung der neuen Masse konnte mit

der Genauigkeit erreicht werden, wie sie die digitale Massenanzeige zur Verfügung stellt. Im unteren Massenbereich bedeutet das eine Genauigkeit von ca. 0.05 amu und im oberen Massenbereich ca. 0.09 amu.

### 5.5.3 Messung des Ionenstromes

Der Ausgang des Ionenstromverstärkers wird direkt auf den Eingang des Acquisitionsmoduls DT 1761 im Prozessor AP I geführt. Der integrierte 12-bit-A/D-Wandler verfügt zusätzlich über drei Verstärkungsstufen (2, 4, 8), sodaß theoretisch ein dynamischer Bereich von 1/32768 zur Verfügung steht. Um das Rauschen nach der Meßwertnahme und nach Wandlung des analogen Signals in ein digitales Bitmuster zu untersuchen, wurde ein Ausschnitt aus dem Massenspektrum des Tetrachlorethylens als Rohdatenspektrum aufgenommen. Dieses Spektrum ist in Abbildung 5.9 wiedergegeben. Um das Rauschen besser hervorzuheben, sind neben dem normalen Spektrum zwei Ausschnitte vergrößert gezeigt. Der Ausschnitt (b) ist mit einem Faktor von 5, und Ausschnitt (c) mit einem Faktor von 10 (bezogen auf die Abbildung 5.9 a) vergrößert dargestellt.

Die Vergrößerung wurde mit Hilfe des Programms zum Plotten von Massenspektren vorgenommen.

Das Rauschen setzt sich aus dem Eigenrauschen der Ionenquelle und des Empfängersystems, sowie einem Untergrundrauschen durch Streuionen, die als quasistatistisches Rauschen betrachtet werden, zusammen. Die Grundlinie in diesem Spektrum wurde soweit angehoben, daß eine Analyse des Rauschens vorgenommen werden konnte.

In Tabelle 5.2 sind die Erwartungswerte (rechnerisch ermittelt), sowie die tatsächlich gemessene relative Intensität für die Ionen der Massen  $m/z = 164$  bis  $m/z = 174$  aufgeführt.

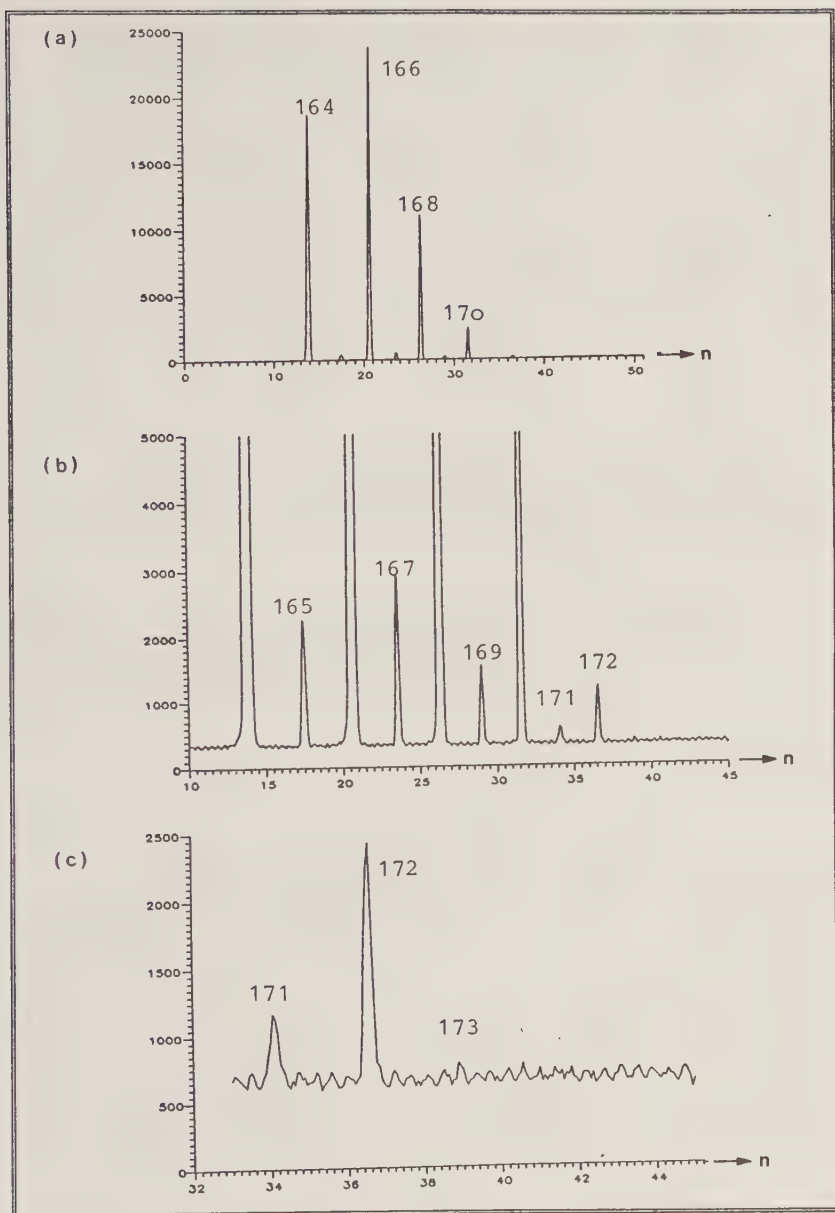


Abbildung 5.9: Ausschnitt aus dem Massenspektrum des Tetrachlorethylens. (a) normaler Maßstab, (b) um den Faktor 5 und (c) um den Faktor 10 (bezogen auf (a)) vergrößerter Maßstab. Die Abszissenteilung beträgt 5 Meßwerte pro Teilung.

| m/e | I/I <sub>0</sub> (ber.) | I/I <sub>0</sub> (gem.) |
|-----|-------------------------|-------------------------|
| 164 | 77.15                   | 78.62                   |
| 165 | 1.73                    | 1.78                    |
| 166 | 100.00                  | 100.00                  |
| 167 | 2.24                    | 2.32                    |
| 168 | 48.60                   | 48.02                   |
| 169 | 1.09                    | 1.11                    |
| 170 | 10.50                   | 10.45                   |
| 171 | 0.23                    | 0.23                    |
| 172 | 0.85                    | 0.82                    |
| 173 | 0.02                    | 0.02 (*)                |
| 174 | 0.00                    | 0.00                    |

Tabelle 5.2: Berechnete und gemessene relative Intensität des Tetrachlorethylens im Bereich des Molekülions. Der Wert bei (\*) kann nicht mehr als signifikant anerkannt werden.

Aus den Rohdaten ergab sich ein Mittelwert der Blindwerte von 65.88 Bit bezogen auf 128 Messwerte. Hieraus konnte eine Standardabweichung der Blindwerte von 3.9 Bit auf 32768 Bit ermittelt werden. Das Signal an der Nachweisgrenze kann dann mit Hilfe von Gleichung 5.1 berechnet werden:

$$t(S,n) = I - I_{bl} = k s_{bl} \quad (5.1)$$

Der Wert von k richtet sich nach der gewünschten statistischen Sicherheit S und besitzt bei S = 99.73% den Wert 3. Dieser Wert gibt an, inwieweit ein Signal über dem Rauschen liegen muß, damit es als signifikant anerkannt wird. Mit Gleichung 5.1 und den oben genannten Daten kann eine Dynamik von 2800 bestimmt werden. Als Dynamik wird das Verhältnis zwischen Nachweisgrenze und Aussteuergränze bezeichnet. Eine Verbesserung der Dynamik ließe sich nur dann erreichen, wenn die symmetrischen Störungen im Rauschen (s. Abb. 5.9 c) unterdrückt werden könnten. Diese periodischen Störungen konnten jedoch nicht beseitigt werden.

## 6 Software für die Spektrenaufnahme und -verarbeitung

In diesem Kapitel werden die Voraussetzungen für die Entwicklung der Software aufgezeigt (s. auch Kap 5.1) und eine detaillierte Beschreibung der Software SS50 selbst gegeben. Die Beschreibung der Software bezieht sich sowohl auf die Übertragung von Daten zwischen den einzelnen Rechnersystemen als auch auf eine Erklärung der Acquisitionsroutinen und die Vorstellung einiger Verwaltungsprogramme.

### 6.1 Voraussetzungen für die Entwicklung der Software

Zunächst stellte sich die Frage, welche Aufgaben sollen von den Datensystemen AP I und AP II durchgeführt werden und welche Aufgaben sind durch andere Datensysteme und mit Hilfe von Standardsoftware abgedeckt. In der folgenden Aufstellung sind verschiedene Bereiche aufgeführt, für die die beiden Datensysteme eingesetzt werden sollten:

#### AP I

- Datenacquisition für normale Massenspektren, sowie für Linked-Scan-Spektren
- Aufnahme von dreidimensionalen Ausschnitten aus der BE-Ebene
- Verarbeitung der registrierten Spektren (ausgenommen einer graphischen Aufbereitung)
- System- und Spektrenverwaltung

#### AP II

- Steuerung des elektrostatischen Analysators (ESA) und der magnetischen Flußdichte
- Übernahme der Daten von der digitalen Massenanzeige, Glättung und Weitergabe der Daten an das System AP I

Da für die Interpretation von metastabilen Ionen Peakprofile von entscheidender Bedeutung sein können, sollte die Datenacquisition sowohl die Aufnahme von Rohdaten als auch die Registrierung von reduzierten Daten zulassen. Die Steuerung des ESA und der magnetischen Flußdichte sollte unabhängig von

Acquisitionsroutinen ablaufen, um auch andere Experimente zu erlauben.

Die Verarbeitung der aufgenommenen Spektren sollte sich auf das Listen der Spektren, sowie auf eine nachträgliche Datenreduktion aus Rohdaten beschränken.

Die Systemverwaltung sollte den Datenaustausch zwischen den Rechnersystemen AP I und AP II unterstützen und die erforderlichen Hilfsroutinen zur Berechnung und Erstellung von Wertetabellen zur Steuerung des ESA und der magnetischen Flußdichte zur Verfügung stellen. Daneben sollte auch eine Datenübertragung zwischen den Rechnersystemen AP I und SS200 ermöglicht werden.

Eine graphische Aufbereitung und Darstellung der Spektren sollte ausschließlich durch das Datensystem SS200 mit der hierfür vorhandenen Standardsoftware erfolgen.

Daneben sollte ein automatischer 'Scanstart' und 'Scanstop' bei den einzelnen Scanroutinen ausführbar sein.

Wichtig für eine spätere Analyse und für eine evtl. Wiederholbarkeit eines Spektrums ist die genaue Kenntnis der Geräteparameter, unter denen ein Spektrum registriert wurde.

Diese Parameter werden bei der Aufnahme eines Spektrums in einem spektrenspezifischen Datenfile abgelegt (Analysenfile). Die Geräteparameter werden vor jeder Aufnahme eines Spektrums mit dem Programm 'ACQ' eingegeben, gespeichert und bei der Aufnahme eines Spektrums automatisch in das Analysenfile übertragen. Dieser Datenfile sollte unter anderem Informationen über den Massenbereich eines Spektrums, über die eingestellte ESA-Spannung oder den ESA-Scanbereich, über die Anzahl von Meßpunkten/Peak und das an dem Massenspektrometer manuell eingestellte Auflösungsvermögen enthalten. Ebenso sollte festgelegt werden, wieviele Spektren kontinuierlich nacheinander gemessen werden sollen (s. Anhang F, Programm ACQ).

Außerdem sollte in einer Datei eine Liste aller aufgenommenen Spektren mit laufender Nummer, Datum, Diskettennummer, Scan-Mode, Name des Spektrums usw. gehalten werden, damit jederzeit festgestellt werden kann, wieviele Spektren registriert wurden oder welchen Scantyp das Spektrum darstellt (Anhang F, Programm TLIST ).

## 6.2 Konstantendarstellung im Datensystem AP I und Berechnung von Steuertabellen

Eine genaue Berechnung der Steuertabelle für den ESA aus den Werten der Eich-tabelle des Magneten kann nicht ausschließlich über eine Festkomma-Konstanten-Arithmetik erfolgen. Es müssen z.B. zur Berechnung der Tabellen für einen B/E-Linked-Scan oder einen Neutralteilchen-Linked-Scan Wurzel-funktionen berechnet werden.

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, mit welchen Konstanten in der er-stellten Software gerechnet wird und welche Genauigkeit die Berechnungen der Tabellen besitzen.

Insgesamt muß zwischen zwei verschiedenen Konstanten unterschieden wer-den:

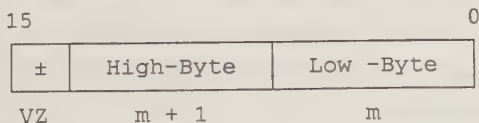
- a. Festkomma-Konstanten mit/ohne Vorzeichen
- b. Gleitkomma-Konstanten

### a. Festkomma-Konstanten:

Festkomma-Konstanten werden im Datensystem DEC LSI 11/2 mit 16 Bit dargestellt. Bei der Benutzung der 2-er Komplement-Darstellung ergibt sich für Festkomma-Konstanten ein Zahlenbereich von

1. mit Vorzeichen:                   -32768 bis +32767
2. ohne Vorzeichen:                0 bis    65535

Das Speicherabbild für Festkomma-Konstanten ist:



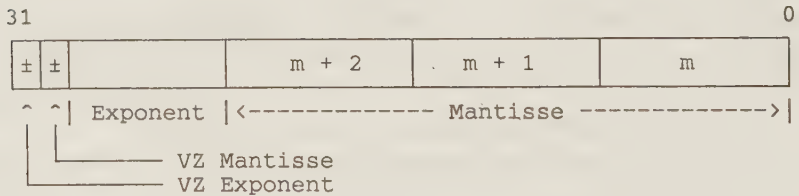
Bei allen Festkomma-Rechenoperationen muß daher darauf geachtet werden, welcher Konstanten-Typ gerade bearbeitet wird. Dies ist ein spezielles Pro-

blem der Assemblerprogrammierung, da ein Assembler nicht zwischen "signed" und "unsigned"-Konstanten unterscheidet.

## b. Gleitkomma-Konstanten

Das Datensystem AP I hat einen Arithmetik-Prozessor, der Operationen wie Multiplikation, Division und arithmetischen Shift wesentlich vereinfacht. Da dieser Prozessor jedoch nur mit Gleitkomma-Konstanten arbeitet, ist es nötig, die Zahlenwerte in das entsprechende Format umzuwandeln.

Das Speicherabbild einer Gleitkomma-Konstanten ist wie folgt:



Die Mantisse  $m$  liegt im Zahlenbereich  $0.5 < m < 1$ , so daß das Bit rechts vom Dezimalpunkt immer gesetzt ist, d.h. es wird eine "normalisierte" Zahlendarstellung verwendet. Das höchstwertige Bit der Mantisse ist demnach immer gesetzt (hidden bit) und braucht nicht dargestellt zu werden. Auf diese Weise wird in der Zahlendarstellung ein Bit an Genauigkeit gewonnen.

Der Zahlenbereich einer Gleitkomma-Konstanten mit 6 Bit Exponent und 24 Bit Mantisse ergibt sich somit zu:  $+/- 9.22337 \cdot 10^{+/-18}$

Gleitkomma-Konstanten sind wegen der endlichen Anzahl der Mantissenstellen nur beschränkt genau darstellbar. Es entsteht immer ein Fehler, der Konvertierungsfehler.

Es sei  $x$  der wahre Wert und  $x_F$  der darstellbare Wert (fehlerhafter Wert), dann ist der relative Fehler

$$E_r = \frac{E_a}{x} = \frac{x - x_F}{x} \quad (6.1)$$

mit  $E_a = x - x_F = \text{absoluter Fehler}$ .

Der absolute Fehler ist durch die letzte Bitstelle gegeben (bedingt durch das Auf- oder Abbrunden ).

$$|E_{a \max}| = 0.5 \cdot 2^{-24} = 2.9802 \cdot 10^{-8} \quad (6.2)$$

Der maximale relative Fehler ( $E_{r \max}$ ) liegt dann im Bereich:

$$|E_{r \max}| = \frac{|E_{a \max}|}{0.5} \quad \dots \quad \frac{|E_{a \max}|}{1.0} \quad (6.3)$$

$$= 5.9604 \cdot 10^{-8} \quad \dots \quad 2.9802 \cdot 10^{-8}$$

$$-\log_{10} |E_{r \max}| = 7.220 \quad \dots \quad 7.525$$

Für die Gleitkomma-Konstanten ergibt sich somit eine Genauigkeit in der Zahlendarstellung von 7.2 bis 7.5 Mantissenstellen (dezimal).

Die Stellenzahl von sieben täuscht aber eine Genauigkeit vor, die nicht unbedingt erreicht werden kann. Sie gilt ausschließlich bei kleinen Zahlen. Bei großen Zahlen wird die Genauigkeit der Dezimalstellen zunehmend kleiner. Die größte ganze Zahl (bei 24-bit-Mantisse), die ohne Fehler dargestellt werden kann, ist  $2^{24}-1 = 16777215$ . Alle Zahlen, die größer als  $2^{24}-1$  sind, können schon im ganzzahligen Teil Fehler aufweisen.

Hinzukommen Rundungsfehler und die Fehlerfortpflanzung (z.B. Subtraktion zweier etwa gleich großer Zahlen). Ebenso sind Konvertierungsfehler zu beachten, die durch eine Umwandlung von Gleitkomma-Konstanten in Festkomma-Konstanten entstehen. Betrachtet man die Genauigkeit in dem Zahlenbereich, wie sie für die Berechnung von Steuertabellen notwendig ist, nämlich den Zahlenbereich von 0 bis 65535 (= 16 bit), so läßt sich zeigen, daß die dezimale Genauigkeit in den Nachkommastellen der berechneten Werte im Bereich von 2.4 bis 2.7 liegt.

Aus diesem Grund wird für die Eingabe von Gleitkomma-Konstanten über die Konsole eine Eingabegenauigkeit von nur zwei Nachkommastellen ver-

langt.

Insgesamt stehen bei der erstellten Software folgende Routinen für die Eingabe und Berechnung der Steuertabellen zur Verfügung:

- FPINP           Eingabe von Gleitkomma-Konstanten über die Konsole  
(floating point input)
- INTIN           Eingabe von Festkomma-Konstanten über die Konsole  
(integer input)
- FPOCT           Umwandlung einer Gleitkomma-Konstanten in eine  
Festkomma-Konstante ohne Vorzeichen  
(floating point to octal)
- OCTFP           Umwandlung einer Festkomma-Konstanten in eine  
Gleitkomma-Konstante (octal to floating point)
- SQRT            Berechnung der Wurzel aus einer Gleitkomma-Konstanten

### **6.3   Datenübertragung zwischen den Systemen AP I und AP II**

Wie in Kapitel 5.1 gezeigt, sind die beiden Mikrocomputersysteme AP I und AP II sowohl über eine serielle als auch über eine parallele Schnittstelle miteinander verbunden.

Die serielle Kopplung dient dem Laden des Systems AP II, der Übergabe von Steuer- und Kontrollzeichen. Die parallele Kopplung ist ausschließlich einem schnellen Datentransfer vorbehalten.

Die serielle Datenübertragung geschieht asynchron, wogegen die parallele Datenübertragung notwendigerweise synchron ablaufen muß, d.h. die Daten werden mit Hilfe eines Übertragungsprotokolls transferiert. Sollte es vorkommen, daß die beiden Rechnersysteme während einer Datenübertragung über die parallelen Schnittstellen asynchron sind, so wird die Übertragung der Daten unterbrochen und eine Fehlermeldung auf der Systemkonsole ausgegeben.

Das Übertragungsprotokoll besitzt ein Zeitfenster, innerhalb dessen ein Übertragungszyklus stattfinden muß. Wird dieses Zeitlimit überschritten, so gilt die Übertragung als asynchron. Ein Grund hierfür könnte z.B. ein Programmfehler im Rechnersystem AP II sein, oder aber das System wurde nicht einge-

schaltet.

Für den Datenaustausch zwischen den beiden Systemen wird im AP I ein Übertragungsprogramm gestartet, das seinerseits im AP II die entsprechende Empfangsroutine aufruft. Es können beliebig lange Datensätze übertragen werden, wobei das erste Datenwort die Anzahl der zu übertragenden Daten enthalten muß. Ist dieser Wert 'null', wird das Empfangsprogramm des AP II beendet.

Das hier verwendete Protokoll arbeitet in folgender Weise:

Da die beiden parallelen Schnittstellen neben dem 16-bit Datenwort über zwei Steuerleitungen ( CSR1 und CSR2 ) verfügen, bietet es sich an, diese Steuerleitungen für das Übertragungsprotokoll zu verwenden. Zunächst lädt das System AP I ein Datenwort in den Ausgabepuffer der parallelen Schnittstelle und setzt das CSR1-Signal (CSR1 = "1"). Das System AP II wartet auf den Zustandswechsel des CSR1-Signals und speichert dann das Datenwort auf der voreingestellten Speicheradresse. Das System AP II setzt nun ebenfalls das CSR1-Signal (CSR1 = "1"). Erkennt der AP I den Zustandswechsel der Steuerleitung des AP II, wird die eigene Steuerleitung zurückgesetzt.

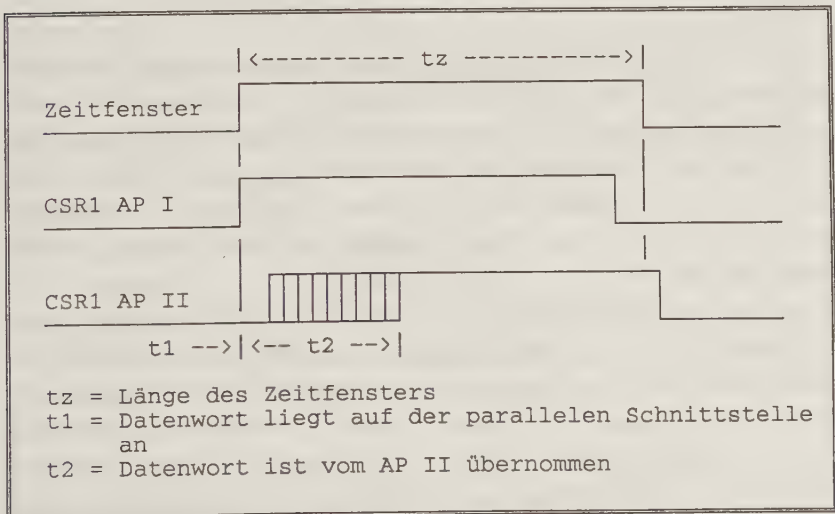


Abbildung 6.1: Impulsdiagramm für die Datenübertragung zwischen den Systemen AP I und AP II

Auf die fallende Flanke des CSR1-Signals des AP I setzt auch der AP II seine Steuerleitung zurück und ein Übertragungszyklus ist abgeschlossen (s. Abb. 6.1 ). Jedoch muß der AP I prüfen, ob der AP II das CSR1-Signal tatsächlich zurücksetzt, bevor das Programm weiter abläuft. Geschieht das nicht, besteht die Gefahr, daß das Zusammenspiel der beiden Prozessoren in einem 'Deadlock' endet, d.h die Programme im AP I und AP II blockieren sich gegenseitig. Ist innerhalb des Zeitfensters keine Rückmeldung des AP II erfolgt, so gilt das als Fehler und Abbruchkriterium des Übertragungsprogramms.

Werden die Daten vom AP II zum AP I hin übertragen, so wird das gleiche Protokoll verwendet, jedoch vertauschen sich die Signalfolgen.

## **6.4 Datenübertragung zwischen den Systemen AP I und SS200**

Zwischen den beiden Datensystemen AP I und SS200 besteht eine serielle asynchrone Kopplung mit 9600 Baud. Die Übertragung von Spektrendaten auf das Datensystem SS200 erfolgt unter einem vom Datensystem SS200 fest vorgeschriebenen Protokoll.

Da das Datensystem SS200 ein Multiusersystem ist, muß mit dem Kopplungsprogramm 'RX34' eine Anmeldung 'login' auf dem Datensystem SS200 erfolgen und das Programm 'SSX' gestartet werden. Erscheint das Prompt 'SSX', so kann mit dem Datentransfer begonnen werden.

Die Übertragung geschieht im SSX-Format (s. Handbuch Datensystem SS200), das zunächst einen Header erwartet. Der Header hat das Format: **FKOS name.ext, Nr.**

Könnte das Datensystem SS200 einen entsprechenden Datenfile anlegen, wird als Quittung für einen gültigen Eintrag ein ':' an das Datensystem AP I gesendet. Jeder Datenblock, der von nun an vom AP I an das Datensystem SS200 gesendet werden soll, muß mit einem '@' angemeldet und die Quittung '\$' abgewartet werden. Daraufhin kann jeweils ein Datenblock von 64 Datenworten an das Datensystem SS200 übertragen werden. Dieser Vorgang wiederholt sich, bis alle Daten übertragen sind. Als Abbruchkriterium für die Übertragung dient ein Datensatz, in dem ausschließlich Nullen stehen, ein Leersatz.

Bei der Übertragung von Spektrendaten ist vor allem darauf zu achten, daß das Datensystem SS200 maximal 3000 Datenworte für ein Spektrum aufnehmen kann. Falls mehr Daten für die Übertragung vorhanden sind, muß die Anzahl Daten auf den angegebenen Wert reduziert werden. Dies gilt speziell bei der Übertragung von Rohdatenspektren. Es galt also, ein Kriterium zu finden, das die Datenanzahl in vernünftiger Weise verringert und gleichzeitig möglichst wenig Information verlorenght.

Geht man davon aus, daß man bei der Aufnahme von Massenspektren nur ein endliches Auflösungsvermögen der Ordinate hat und immer ein Teil der Spektreninformationen im Rauschen verlorenght, kann sicherlich zur Reduzierung der Datenanzahl das Rauschen eliminiert werden. Das Übertragungsprogramm legt hier als Maßstab einen Wert von 10 in bezug auf den Maximalwert eines Signals ( $16384 = 14 \text{ bit}$ ) fest. Die Erfahrung zeigte, daß in den meisten Fällen diese Reduktion der Daten genügte.

Ein Nachteil der Methode besteht jedoch darin, daß durch die Subtraktion eines festen Wertes Spikes nicht automatisch berücksichtigt werden. Es mußte vor der Übertragung der Daten zusätzlich geprüft werden, ob ein Meßwert zu einem Peak gehört oder als Spike zu eliminieren ist. Sollte jedoch diese Bedingung nicht ausreichen, so wird der Benutzer des Systems gefragt, wie hoch der Wert gesetzt werden soll.

Bei Spektren mit reduzierten Daten ergibt sich dieses Problem nicht, da hier das Filter automatisch durch das Waageverfahren gegeben ist.

Die ersten 48 Byte des ersten Datenblockes müssen für das Datensystem SS200 wie folgt belegt sein:

- Laufzahl                    ( Spektrennummer )
- Typenkennung            ( hier  $146315_8$  für LR )
- Titel                      ( max. 20 Zeichen )
- IMAX                      ( max. Intensität des Spektrums )
- TMIN                      ( hier immer  $100100_8$  )

Im Anschluß an diesen Eintrag stehen die Daten, abwechselnd nach Intensität und Masse geordnet. Es ist darauf zu achten, daß die Masse mit  $1/16 \text{ amu}$  genau anzugeben ist.

Beim Aufruf des Übertragungsprogramms können verschiedene Optionen mitgegeben werden. Dadurch ist es z.B. möglich, vor der Übertragung eines Spektrums eine nachträgliche Datenreduktion aus einem Rohdatenspektrum vorzunehmen.

## **6.5 Initialisierung des Datensystems AP II, Starten eines Programmes im Datensystem AP II**

Das Datensystem AP II verfügt über kein eigenes Betriebssystem und keinen Festwertspeicher zur Aufnahme verschiedener Programme. Aus diesem Grund muß das Datensystem vom AP I geladen werden. Der AP I lädt mit Hilfe des Programms 'INIT' das Programm 'STEU.SAV' in den Speicher des AP II (Speicheradresse 1000<sub>8</sub> ).

Gleichzeitig werden die Steuertabellen zur Steuerung des ESA und der magnetischen Flußdichte von der Systemdiskette des AP I in den Speicher des AP II kopiert. Das Laden des Systems AP II erfolgt über die serielle Schnittstelle.

Das Programm 'STEU' enthält auf der Speicheradresse 1000<sub>8</sub> eine Sprungleiste für alle Routinen, die im AP II vorhanden sind. Diese Sprungleiste ermöglicht ein schnelles Ändern der Programme ohne Änderung der aufrufenden Programme im AP I, da die Sprungleiste bei einer Neuassemblierung des Programmes 'STEU' sofort den neuen Speicherverhältnissen angepaßt wird.

Über die serielle Schnittstelle beider Mikrocomputer wird mit Hilfe eines speziellen Unterprogrammes die Startadresse des aufzurufenden Programmes dem AP II übergeben und gleichzeitig eine Quittung erwartet, die einen ordnungsgemäßen Start des Programmes besagt. Tritt ein Fehler bei der Übergabe der Startadresse auf, z.B. das Datensystem AP II wurde nicht eingeschaltet oder es wurde versucht eine Startadresse zu übergeben, die außerhalb der Sprungleiste liegt, so erfolgt eine Fehlermeldung auf der Systemkonsole.

## 6.6 Die Daten-Acquisition

Wie bei der Beschreibung der einzelnen Linked-Scan-Methoden herausgestellt wurde, können metastabile Peaks sehr unterschiedlich hinsichtlich Form und Intensität sein. Es treten sehr intensive Übergangssignale neben intensitätsschwachen Signalen auf, sowie Peaks mit großer und kleiner Halbwertsbreite. So sind Intensitätsunterschiede von 1:100 keine Besonderheit. Darum ist es unmöglich, einen einheitlichen Algorithmus zur Aufnahme von Metastabilen-Spektren zu finden. Um möglichst exakte Informationen über ein Ion zu erhalten, müssen also Rohdaten registriert werden. Dies ist nicht ohne besondere Vorkehrungen zu erreichen, da in kurzer Zeit sehr viele Daten anfallen (um eine Peakform genau zu beschreiben, sind 20 - 30 Meßpunkte/Peak erforderlich). Um die Rohdaten eines gesamten Spektrums zu registrieren, benötigt man weit mehr Speicherplatz im Datensystem als zur Verfügung steht. Selbst die Möglichkeit, Daten unformatiert auf ein externes Speichermedium (Diskette) zu schreiben, entfällt. Die Zugriffszeiten für einen derartigen Datentransfer bei dem hier verwendeten Datensystem sind weit größer als die üblichen Acquisitionszeiten. Um aber die Möglichkeit, Rohdatenspektren zu registrieren, nicht fallen zu lassen, wurden entweder schnelle Scans über das gesamte Spektrum ausgeführt oder Messungen mit einer geringeren Anzahl an Messpunkten pro Peak und einem eingeschränkten Massenbereich aufgenommen. Bei schnellen Scans kann keine genaue Peakanalyse vorgenommen werden.

Die schnellen Scans finden aber dadurch ihre Berechtigung, da bei einem B/E- oder Neutralteilchen-Linked-Scan Peakkonturen ohnehin ohne Bedeutung sind.

In einigen Fällen wurde eine Reduktion der Punktdichte innerhalb eines Spektrums nicht durch die Verringerung der Abtaste, sondern durch die Akkumulation von Meßwerten vorgenommen. Wieviele Meßwerte zu akkumulieren sind, wurde über einen Parameter vor jeder Messung eingestellt.

## 6.6.1 Registrierung von Massenspektren mit gleichzeitiger Datenreduktion

Bei den in der Massenspektrometrie vorkommenden hohen Datenraten sind rechenintensive Algorithmen zur Datenreduktion im on-line Betrieb ungeeignet. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit auf einen schon früher untersuchten Algorithmus zur Datenreduktion zurückgegriffen [90-92], das Waageverfahren.

Das Waageverfahren ist eine integrierende Methode zur Intensitäts- und Ortsbestimmung eines Peaks und benötigt hierfür nur einige Shift-, Additions- und Subtraktionsbefehle. Die ankommenden Daten werden durch zwei Register mit voreingestellter Registerbreite geshiftet, was zwei gegeneinander verschobenen gleitenden Mittelwerten entspricht. Überschreitet ein Peak mit seinem Schwerpunkt die Grenze zwischen den beiden Registern, so ergibt sich ein Vorzeichenwechsel aus der Differenz der beiden Registersummen. Die integrale Intensität des Peaks wird aus der Summe der beiden Register ermittelt.

Ein Register ist definiert als ein Adressenbereich im Speicher eines Datensystems, wobei jeder Adresse ein Absolutwert einer Intensitätsmessung zugeordnet wird. Die Registerbreite ergibt sich somit aus der Anzahl verwendeter Adressen im Speicher. Registerbreiten zwischen 8 und 128 Adressen können eingestellt werden. Eine optimale Einstellung der Registerbreite ist erreicht, wenn der Basepeak eines Spektrums genau in den beiden Registern abgebildet werden kann.

Bei der Aufnahme eines normalen Massenspektrums kann während eines exponentiellen Scans und bei vorgegebener Scangeschwindigkeit eine Registerbreite fest eingestellt werden, da sich die Halbwertsbreiten der Peaks im gesamten Massenbereich nur unwesentlich ändern. Dagegen können bei der Aufnahme von Metastabilen-Spektren keinerlei Vorhersagen über Halbwertsbreite und Form eines Peaks gemacht werden. Dieser Umstand erfordert eine einstellbare Registerbreite und eine eventuell experimentell ermittelte Optimierung der Parameter Scangeschwindigkeit, Registerbreite und Anzahl der Meßwertakkumulationen.

Neben der Ermittlung und Speicherung von integralen Intensitäten werden zur besseren Bestimmung der zugehörigen Massenzahl alle gemessenen Massenzahlen im gleichen Maße geglättet wie die Intensitätswerte selbst. Diese Glättung führte zu einer erheblichen Verbesserung der Ortsbestimmung eines Peaks.

## **6.6.2 Registrierung von Rohdatenspektren**

Bei der Aufnahme von Rohdatenspektren wird eine bestimmte Abtastrate vorgegeben. Das Magnetfeld wird nicht, wie es bei den Linked-Scan-Methoden nötig ist, unter Computerkontrolle gesteuert, sondern wie bei der Aufnahme normaler Massenspektren gescannt. Alle ankommenden Meßwerte, wie auch die gemessenen Feldplattenwerte werden ohne weitere Glättung oder Prüfung im Datensystem gespeichert. Die Parameter, die eine Variation der Aufnahmebedingungen erlauben, sind lediglich die Scangeschwindigkeit und die Anzahl an Akkumulationen. Eine hohe Punktdichte wird durch eine langsame Scangeschwindigkeit, sowie durch eine geringe Zahl an Akkumulationen erreicht.

Die Abtastrate liegt derzeit bei 300 Hz. Sie kann allerdings durch eine andere Programmierung der REAL-TIME-CLOCK des Datensystems AP I geändert werden.

## **6.6.3 Registrierung von Spektren mit variabler ESA-Spannung (E) und konstanter magnetischer Flußdichte (B)**

Sollen Energiespektren registriert werden, so ist eine Variation der magnetischen Flußdichte im Verlauf der Spektrenaufnahme nicht erforderlich. Die Einstellung einer gewünschten magnetischen Flußdichte kann vor jedem Scanstart entweder manuell am Massenspektrometer oder rechnergestützt automatisch vorgenommen werden.

Während eines Scans wird die ESA-Spannung in einem zuvor gewählten Spannungsintervall schrittweise eingestellt und anschließend zu jedem dieser Werte eine Intensitätsbestimmung des Ionenstromes durchgeführt. Es werden in jedem Spektrum ausschließlich die Intensitätswerte gespeichert, nicht die

zugehörigen ESA-Spannungswerte. Diese Werte lassen sich nachträglich aus den Anfangsbedingungen des Scans berechnen, die in dem Analysenfile des Spektrums enthalten sind. Die Einstellung der magnetischen Flußdichte kann entweder manuell oder auch rechnergestützt vor der Spektrenaufnahme erfolgen (s. auch Abschnitt 6.6.5).

#### **6.6.4 Registrierung von Spektren mit variabler ESA-Spannung (E) und magnetischer Flußdichte (B)**

Bei den Linked-Scan-Methoden muß sowohl die ESA-Spannung als auch die magnetische Flußdichte während der Spektrenaufnahme verändert werden. Es hat sich herausgestellt, daß für einen schnellen Scanverlauf eine rechnerische Ermittlung der ESA-Spannung aus den Magnetfelddaten zu langsam und aufwendig ist. Geeigneter erschien eine Berechnung der ESA-Spannung zu jedem möglichen binären Wert des A/D-Wandlers in der digitalen Massenanzeige und eine Speicherung der Tabelle im AP II. Die Tabelle kann maximal 16384 Werte enthalten. Mit Hilfe dieser Tabelle können nunmehr sehr schnelle Scans durchgeführt werden, was z.B. für die Messung geringer Probenmengen benötigt wird.

Die Tabelle bleibt im AP II solange erhalten, wie sich die Anfangsbedingungen für die Aufnahme eines Spektrums nicht ändern. Die Zeit zur Berechnung einer Tabelle kann in Abhängigkeit des gewählten Massenintervalls mehrere Minuten dauern.

#### **6.6.5 Aufnahme von Ausschnitten aus der BE-Ebene**

Um Peakprofile in ihrer dreidimensionalen Struktur darstellen zu können, müssen in einem definierten Ausschnitt der BE-Ebene kontinuierliche, parallel verlaufene Scans durchgeführt werden. Hierzu bieten sich zwei Möglichkeiten zur Steuerung der magnetischen Flußdichte (B) und der ESA-Spannung (E) an:

- schrittweises Einstellen der magnetischen Flußdichte mit Scans der ESA-

## Spannung

- schrittweises Einstellen der ESA-Spannung und Scans der magnetischen Flußdichte

Vorteilhaft sind schnelle Scans der ESA-Spannung und ein schrittweises Einstellen der magnetischen Flußdichte, da im Gegensatz zur Steuerung der magnetischen Flußdichte eine fast trägheitslose Steuerung der ESA-Spannung möglich ist.

Für die Einstellung der magnetischen Flußdichte bietet sich folgende Alternative (s. Abb. 6.2):

- Einstellung der magnetischen Flußdichte auf diskrete Werte unter Computer-Kontrolle
- Kontinuierliche langsame Änderung der magnetischen Flußdichte ohne Computer-Kontrolle

Beide Fälle wurden während der Arbeit implementiert und getestet. Die Vor- und Nachteile beider Methoden werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

### **6.6.5.1 Aufnahme von Ausschnitten aus der BE-Ebene mit computergestützter Steuerung der magnetischen Flußdichte**

Bei der Aufnahme von Ausschnitten aus der BE-Ebene mit computergestützter Steuerung der magnetischen Flußdichte wird die magnetische Flußdichte in einem vorgegebenen Massenintervall in diskreten Massenabständen eingestellt. Zu jeder Einstellung wird ein schneller E-Scan durchgeführt (s. Abb. 6.2 a). Es werden nur die gemessenen absoluten Intensitäten abgespeichert, da die jeweiligen magnetischen Flußdichten und die dazugehörigen ESA-Spannungen aus den Anfangsbedingungen, die im Analysenfile enthalten sind, entnommen werden können.

### Nachteile dieser Methode:

- Da die Einstellung der magnetischen Flußdichte nur auf  $\pm 0.2$  amu genau erfolgt, sind die Abstände zwischen den einzelnen E-Scans nicht äquidistant. Daher können bestenfalls Schrittweiten von 0.45 amu gewählt werden, um zu vermeiden, daß zwei benachbarte Scans identisch sind.
- Die Aufnahme eines Spektrums dauert sehr lange, da die Einstellung der magnetischen Flußdichte die zeitbestimmende Größe ist und gerade kleine Änderungen der magnetischen Flußdichte zeitintensiver sind als große.

### Vorteil der Methode:

- Die E-Scans erfolgen bei einer exakt eingestellten Masse und unabhängig einer Scanfunktion der magnetischen Flußdichte (linear oder exponentiell).

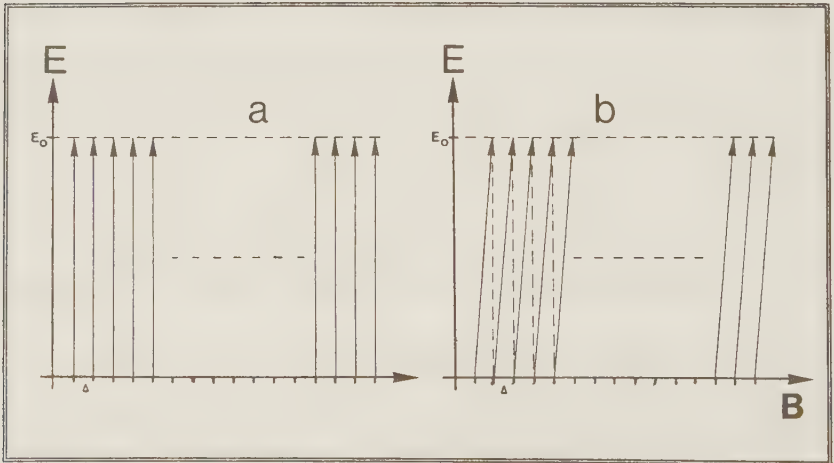


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung der Scanrichtung für die Aufnahme von Ausschnitten aus der BE-Ebene, (a) mit (b) ohne computergestützte Steuerung der magnetischen Flußdichte.

### **6.6.5.2 Aufnahme von Ausschnitten aus der BE-Ebene ohne computergestützte Steuerung der magnetischen Flußdichte**

Bei der Aufnahme von Ausschnitten aus der BE-Ebene ohne computergestützte Steuerung der magnetischen Flußdichte werden wiederum sequentiell schnelle E-Scans ausgeführt. Die magnetische Flußdichte wird gleichzeitig in einem festen Massenzahlen-Intervall langsam gescant (s. Abb. 6.2 b). Durch die Scangeschwindigkeit der magnetischen Flußdichte wird die Größe des Ausschnittes aus der BE-Ebene bestimmt. Jedoch sollte man berücksichtigen, daß die Abbildbarkeit eines Peaks mit hoher Scangeschwindigkeit deutlich abnimmt (s. Abb. 6.3).

#### **Nachteile der Methode:**

- Es ergibt sich durch die gleichzeitige Änderung der ESA- Spannung und der magnetischen Flußdichte eine geringe Verzerrung der Spektren.
- In Abhängigkeit der Scanfunktion für die magnetische Flußdichte entstehen zusätzlich Verzerrungen in der Darstellung der Peaks. Wählt man das Massenzahlen-Intervall klein genug, so können diese Fehler weitgehend vernachlässigt werden.

#### **Vorteile der Methode:**

- Die E-Scans unterliegen einem festen Zeitraster, so daß die Abstände zwischen den E-Scans äquidistant sind und somit eine bessere dreidimensionale Darstellung der Spektren ergeben.
- Die Durchlaufzeiten für die Aufnahme der Ausschnitte sind wesentlich kürzer als bei einer computergestützten Steuerung der magnetischen Flußdichte. Trotzdem ergeben sich Scanzeiten von 10 bis 20 Minuten, abhängig vom Massenzahlen-Intervall.

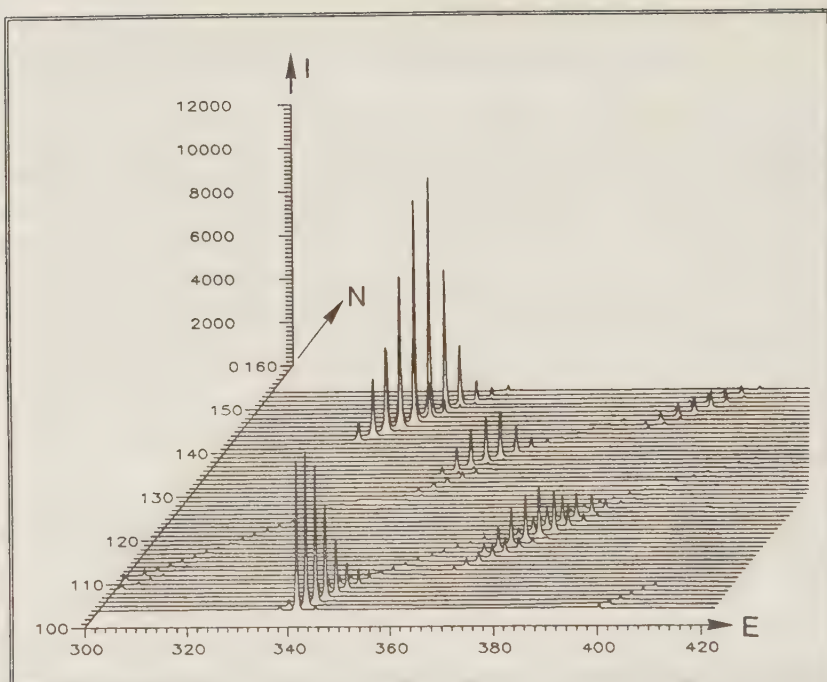


Abbildung 6.3: Ausschnitt aus der BE-Ebene des n-Tridekan für den metastabilen Übergang  $m/z = 184$  nach  $m/z = 127$ . E = ESA-Spannung (300-400 V), I = abs. Intensität, N = Nummer des Spektrums (proportional zur magnetischen Flußdichte  $f(B)$ ).

### 6.6.5.3 Steuerung der magnetischen Flußdichte im AP II

Wurde im Kapitel 5.3.2 der Regelalgorithmus zur Steuerung der magnetischen Flußdichte beschrieben, wird in diesem Abschnitt auf die Software eingegangen (s. Abb. 6.4 und 6.5 ).

In dem Flußdiagramm in Abb. 6.5 stellt X1 den Wert der magnetischen Flußdichte aus der berechneten Tabelle und X2 den aktuell gemessenen Wert der magnetischen Flußdichte dar. C1 und C2 sind Inkremental-, bzw. Dekrementalwerte. C1 bestimmt die Sprungweite (Spannungsdifferenz) am Ausgang des D/A-Wandlers und C2 bildet einen variablen Wert, der eine Zeitverzögerung für den WAIT-Zyklus bestimmt. DAW ist das 16-bit Datenwort für den D/A-Wandler. FP(neu) bedeutet, daß ein neuer Feldplattenwert übernommen wird.

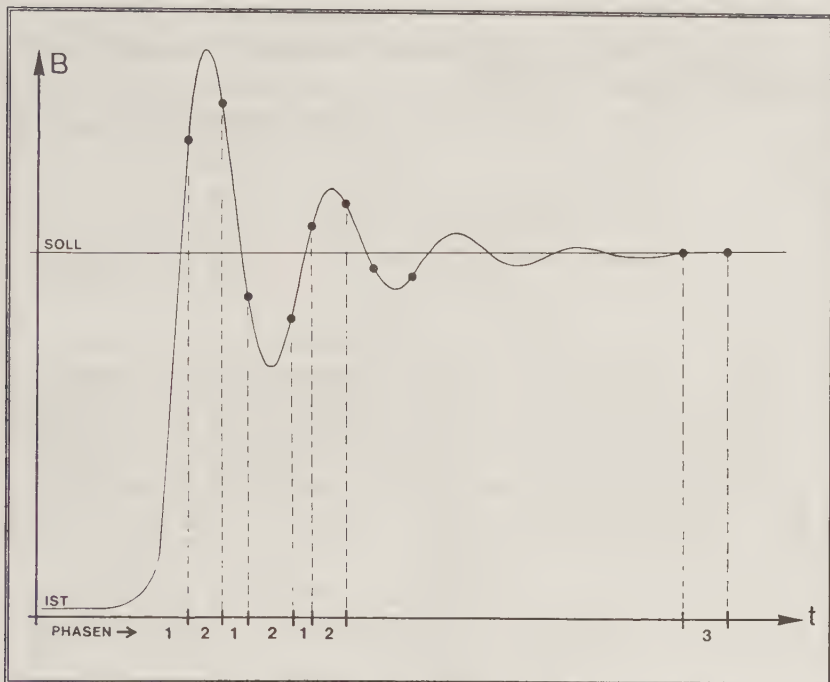


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung des Regelverlaufes bei der Einstellung einer neuen magnetischen Flußdichte ( $B$ ).  $t$  = Zeit. Weitere Erklärungen siehe Text.

Die Steuerung der magnetischen Flußdichte erfolgt in verschiedenen Phasen, die in Abbildung 6.4 und 6.5 mit 1 bis 3 gekennzeichnet sind. In der ersten Phase wird geprüft, ob die aktuelle magnetische Flußdichte den Sollwert über- oder unterschritten hat. In der zweiten Phase wird um einen bestimmten Betrag gegengesteuert und gewartet, bis sich die Flußrichtung der magnetischen Flußdichte umgekehrt hat. Dann werden die Werte für die Sprungweite ( $C1$ ) und der zeitbestimmende Faktor ( $C2$ ) für den WAIT-Zyklus halbiert. Die Steuerung erfolgt nun mit umgekehrten Vorzeichen. Ist der Sollwert eingestellt, so erfolgt in Phase 3 eine erneute Überprüfung der magnetischen Flußdichte, um eine eventuelle langsame Veränderung zu erfassen. Verändert sich die magnetische Flußdichte, so wird erneut eine Einstellung des Sollwertes vorgenommen.

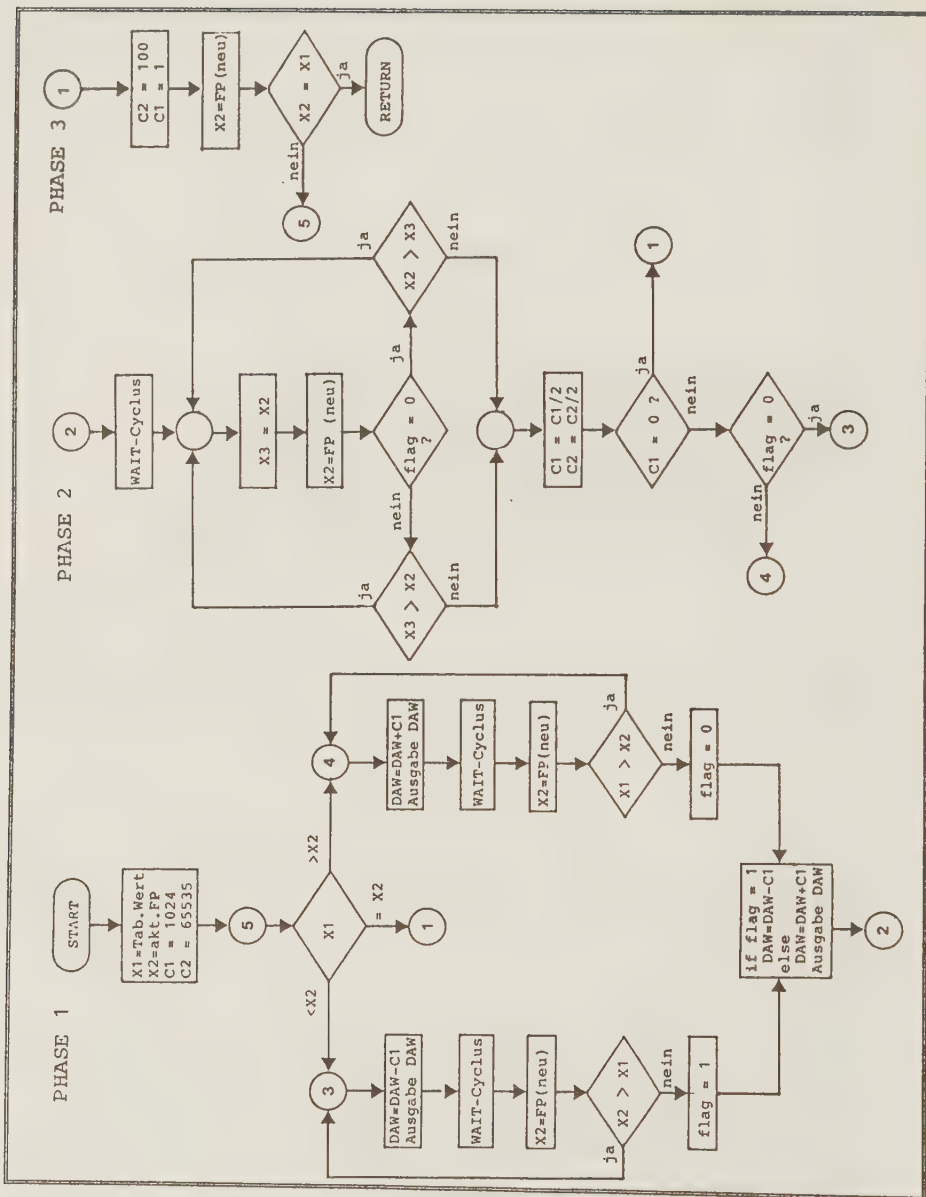


Abbildung 6.5: Flußdiagramm zur Steuerung der magnetischen Flußdichte. Erklärungen im Text.

## 6.7 Beschreibung einzelner ProgrammROUTinen

In den folgenden Abschnitten werden die erstellten Programme zur Aufnahme und Verwaltung von Spektren vorgestellt, sowie die Handhabung der Programmhauptschleife SS50.

Eine Unterteilung der Programme wird vorgenommen nach:

1. Hauptprogramm SS50
2. Programme, die zur Initialisierung des Systems und der allgemeinen Bedienung zur Spektrenaufnahme dienen  
( HELP, ACQ, INIT, ESA, MAG, ZERO ).
3. Programme, die die Registrierung von Spektren ermöglichen  
( ESCAN, BSCAN, B2ESCAN, NSCAN, VSCAN, DIME, ASCAN ).
4. Programme, die der allgemeinen Verwaltung von Spektren dienen  
( TLIST, ALIST, LAST, DELETE, DUMP, CLOSE ).
5. Datentransfer-ROUTinen für die Systeme AP I und AP II, sowie für die Systeme AP I und SS200  
( RX34, RX11, CDAT, LDAT ).

Das gesamte Programmpaket befindet sich als ausführbares Programm auf der Systemdiskette (DX0:SS50.SAV). Daneben befinden sich auf der System-Diskette auch alle Listen und Datenfiles, Textdateien und Steuertabellen, die in den verschiedenen Unterprogrammen benötigt werden. Somit stehen die Nutzerdisketten im Laufwerk 'DX1:' vollständig zur Speicherung von Spektrendaten zur Verfügung. Diese Aufteilung ist sinnvoll, damit nicht die ohnehin schon geringe Speicherkapazität der Disketten noch zusätzlich durch Programme verringert wird.

Das Programmpaket ist ca. 30 KB groß. Es besteht dadurch keine Möglichkeit, das gesamte Programm in den Speicher des Datensystems zu laden. Dieser Umstand macht eine andere, vom Betriebssystem RT 11 unterstützte Art des Programmaufrufs erforderlich, die 'Overlay-Technik'. Das

bedeutet, es werden immer nur die Programmteile in den Speicher geladen, die auch im Moment benutzt werden. Ein wesentlicher Nachteil dieser Methode ist jedoch, daß Unterprogramme nicht in beliebiger Reihenfolge miteinander verknüpft werden können. Es ist nur ein Aufruf von Unterprogrammen erlaubt, die in verschiedenen Overlay-Regionen stehen. Es ist nicht möglich, Programme aus der gleichen Overlay-Region aufzurufen, denn dieses Vorgehen würde das aufrufende Programm selbst überschreiben. Das Überschreiben muß zwangsläufig bei einem Rücksprung in das rufende Programm zu einem Programmabbruch führen.

Die Verwaltung der Overlay-Regionen und der Segmente innerhalb einer Overlay-Region übernimmt der sogenannte 'Overlay-Handler'. Der Overlay-Handler und das 'Root-Segment' (Hauptprogrammschleife) werden im Speicher resident gehalten. Der Overlay-Handler prüft bei jedem Unterprogrammaufruf, ob ein Unterprogramm neu in den Speicher geladen werden muß oder ob es schon geladen ist.

Bei der Anlage der verschiedenen Overlay-Regionen sollten Programme, die in die gleichen Segmente geladen werden, etwa gleich groß sein. Die Vergabe der Segmentadressen ist statisch, d.h. die Größe eines Segmentes richtet sich nach dem größten Programm innerhalb eines Segmentes. Eine dynamische Anpassung an die Programmlängen während eines Programmlaufs, die eine effizientere Auslastung des Speichers ergeben würde, ist nicht möglich (s. DEC System-Handbuch).

Alle Programmteile unterliegen einigen allgemeinen Bedingungen, die noch zu beschreiben sind. Die wichtigsten Bedingungen sind:

- die Fehlererkennung
- die Fehlerbehandlung und
- der Datenaustausch zwischen den Unterprogrammen

#### **A. Fehlererkennung**

Zunächst muß bei allen Fehlern zwischen Systemfehlern und speziellen Fehlern unterschieden werden. Systemfehler können z. B. Zugrifffehler auf eine der Disketten sein. Spezielle Fehler zeichnen sich dadurch aus, daß sie

nur in bestimmten Programmteilen vorkommen können, z.B. die Überschreitung des Zeitfensters bei der Datenübertragung zwischen zwei Rechnersystemen. Spezielle Fehler werden von dem Programmteil behandelt, in dem der Fehler auftritt. Dieses Programm erzeugt die Fehlermeldung und gibt sie auf der Systemkonsole aus. Vor dem Rücksprung in das rufende Programm wird das Carry-Bit gesetzt. Dieses rufende Programm erkennt am gesetzten Carry-Bit einen Fehler, und es wird zurück ins Hauptprogramm verzweigt.

## **B. Fehlerbehandlung**

Treten innerhalb der Programme allgemeine Systemfehler auf, werden alle Fehler auf die gleiche Weise behandelt. Hierzu greifen die Programme auf ein Textfeld zu, das sämtliche allgemeingültigen Fehlermeldungen enthält. Das Textfeld befindet sich im Anschluß an den Overlay-Handler und das Root-Segment resident im Speicher.

## **C. Datenaustausch zwischen den Unterprogrammen**

Hinter dem Textfeld ist im Speicher ein Datenfeld reserviert (1.3 KW), in dem alle Konstanten, Variablen und auch die Steuerparameter für die einzelnen Routinen enthalten sind. Für das Anlegen dieses Datenfeldes gibt es drei entscheidende Gründe:

- zum Teil muß eine große Anzahl an Daten zwischen den Unterprogrammen ausgetauscht werden
- es dürfen keine Parameter oder Statusinformationen verlorengehen, auch wenn in eine Overlay-Region ein neues Programm geladen wird
- alle Programme zur Spektrenaufnahme müssen auf die gleichen Parameter und Statusinformationen zugreifen können.

Beim Einbinden neuer Funktionen ist darauf zu achten, daß evtl. das Datenfeld gänzlich oder aber Teile davon gelöscht werden müssen.

Durch die Verwendung der Overlay-Technik belegen alle Programme,

eingeschlossen die Text- und Datenfelder nicht mehr als 5 KW im Speicher. Zur Aufnahme von Spektrendaten stehen dem Anwender somit mehr als 20 KW zur Verfügung.

## 6.7.1 Neustart des Hauptprogramms SS50

Nach einem Neustart des Programms SS50 wird zunächst überprüft, ob ein gültiges Datum gespeichert ist. Da das Datum für die Verwaltung von Disketten und Datenfiles unentbehrlich ist, wird im dem Fall, daß kein Datum eingegeben wurde das Programm sofort mit einer entsprechenden Fehlermeldung abgebrochen. Die Startroutine von SS50 prüft nicht, ob alle Text- und Datenfiles, die für einen einwandfreien Ablauf der einzelnen Programme nötig sind, auch auf der Systemdiskette gespeichert sind. Fehlen Dateien, so müssen diese vom Nutzer ergänzt werden.

Auf der Systemdiskette SS50 müssen folgende Dateien permanent vorhanden sein:

|              |                |                |              |
|--------------|----------------|----------------|--------------|
| DX0:SS50.SAV | DX0:STEU.SAV   | DX0:HHELP.SAV  | DX0:SPEC.TXT |
| DX0:EICH.DAT | DX0:EICHFP.DAT | DX0:EICH10.DAT |              |

Im Datensystem SS200 müssen folgende Programme zur Auswertung der Spektren und zur graphischen Darstellung der Daten vorhanden sein:

|            |              |                             |
|------------|--------------|-----------------------------|
| MSRLOT.TSK | PFLOT.TSK    | FILCOP.TSK                  |
| BINCOP.TSK | FILTRANS.TSK | BINTRANS.TSK <sup>(1)</sup> |

Nach einem ordnungsgemäßen Programmstart mit 'R SS50' meldet sich die Programmhauptschleife mit:

GIB KOMMANDO: \_\_

---

(1) Für die hilfreiche Unterstützung bei der Programmentwicklung auf dem Datensystem SS200 danke ich Herrn Dr. Paul Sollböhrer.

An dieser Stelle lassen sich dann die verschiedenen Kommandos des Programms SS50 eingeben.

Die Hauptprogrammschleife verwaltet alle Kommando-Eingaben und testet deren Gültigkeit. Bei falschem Kommando erfolgt eine Fehlermeldung.

Bevor jedoch mit einer Aufnahme von Spektren begonnen werden kann, muß mit einem einmaligen Aufruf des Programms 'INIT' das Datensystem AP II initialisiert werden. Das Programm 'INIT' transferiert das Steuerprogramm 'DX0:STEU.SAV' in den Steuerprozessor AP II (geladen wird das Programm 'STEU.SAV' ab der Speicheradresse 1000<sub>8</sub>).

## 6.7.2 Eingabe von Kommandos

Folgende Kommandos sind im Hauptprogramm SS50 erlaubt:

|       |       |        |        |         |
|-------|-------|--------|--------|---------|
| HELP  | ACQ   | INIT   | ESA    | MAG     |
| ZERO  | ESCAN | BSCAN  | BESCAN | B2ESCAN |
| NSCAN | VSCAN | ASCAN  | DIME   | TLIST   |
| ALIST | LAST  | DELETE | DUMP   | RX34    |
| RX11  | CLOSE | LDAT   | CDAT   |         |

Bei der Eingabe von Kommandos gibt es eine Lang- und eine Kurzform. Die Langform besteht in der Eingabe des gesamten Kommandonamens. Die Kurzform ergibt sich daraus, daß nur die ersten vier Zeichen eines Kommandonamens signifikant sind. Besitzen Kommandos weniger als vier Zeichen, so werden sie mit der gesamten Zeichenanzahl unterschieden.

Im Anschluß an den Kommandonamen können auch noch Optionen eingegeben werden. Die Angabe von Optionen erfolgt durch die Eingabe eines Slash ('/') und eines einzelnen Characters, eventuell gefolgt von einer Zahl. Welche Optionen bei welchen Programmen wirksam werden, ist bei der Beschreibung der Programme im Anhang F angegeben.

Zu beachten ist, daß bei der Eingabe eines Kommandos Leerzeichen (BLANK's) signifikant sind.

Die Datenregister R0 und R1 werden als Transferregister für die einzelnen Programme verwendet. In Register R1 wird die Adresse des Options-Strings an das aufgerufene Unterprogramm übergeben, das seinerseits eine Auswer-

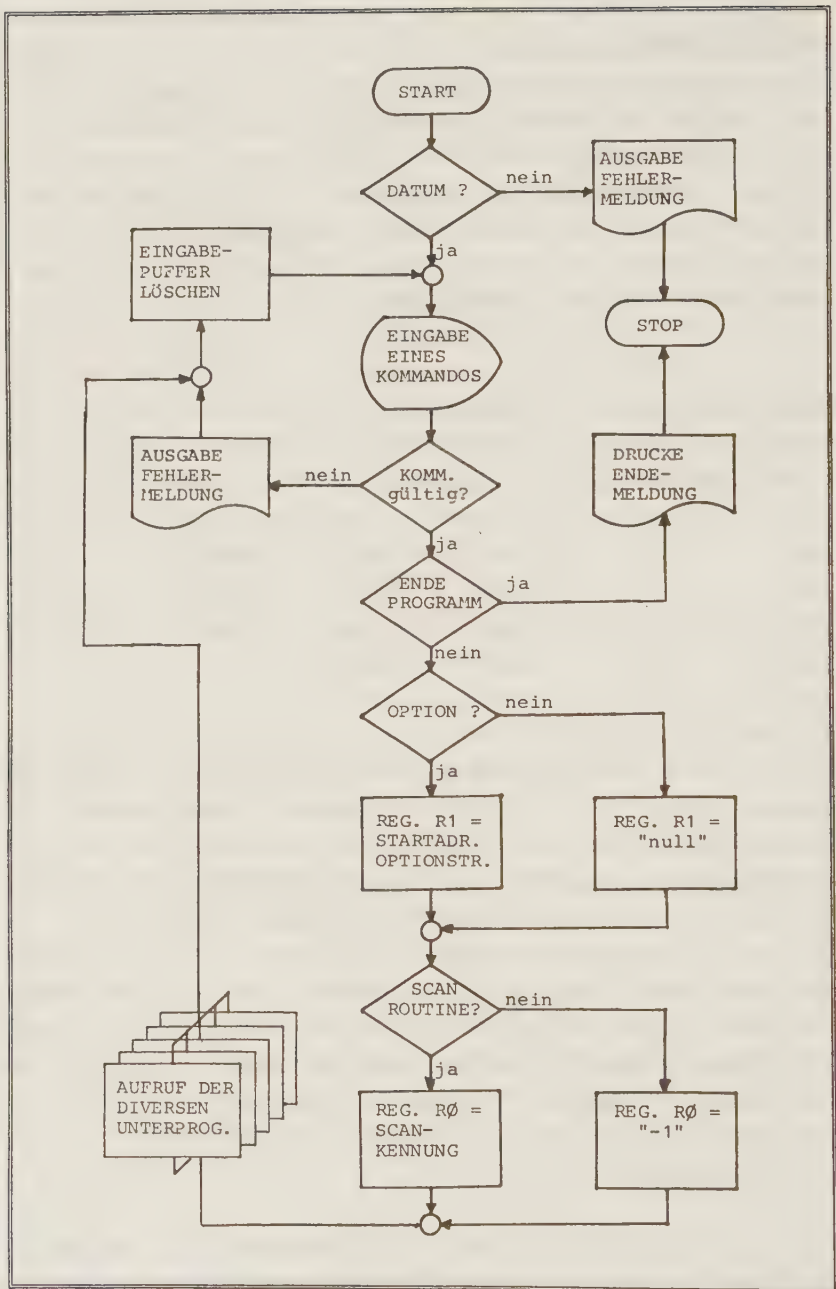


Abbildung 6.6: Flußdiagramm des Hauptprogramms SS50

tung und Syntaxprüfung der angegebenen Optionen vornimmt. Der String darf maximal 96 Zeichen lang sein.

In Register R0 wird bei einem Aufruf einer Scanroutine eine positive Zahl (Scan-Kennung) übergeben. Ist keine Scan-Kennung nötig, so wird das Register mit dem Default-Wert -1 besetzt. Das Flußdiagramm in Abbildung 6.6 zeigt den Ablauf der Programmhauptschleife SS50.

## 7 Linked-Scan-Spektren

In diesem Kapitel werden Spektren, die mit der beschriebenen Messapparatur und Scaneinrichtung erstellt worden sind, gezeigt und diskutiert. Hierunter sind alle Scanmöglichkeiten zu verstehen, vom normalen Massenspektrum bis hin zu den Linked-Scan-Verfahren.

Alle gemessenen Substanzen wurden anhand von Literaturspektren ausgewählt, da diese Spektren in der Literatur genau beschrieben sind und da ein Vergleich der Spektren die Qualität der Meßapparatur zeigt. Nur einfache Verbindungen mit einem eindeutigen Zerfallsschema können für den Vergleich von Spektren herangezogen werden. Komplexere Verbindungen lassen unter Umständen keine eindeutige Interpretation des einzelnen Spektrums zu. Das gilt speziell bei Neutralteilchen-Linked-Scans.

Die Reihenfolge der Spektren entspricht der Beschreibung der Scan-Arten, wie sie in Kapitel 3 vorgegeben wurde.

### 7.1 Normale Massenspektren

Die in diesem Abschnitt gezeigten Spektren wurden alle mit dem beschriebenen Datensystem aufgenommen. Die Reduzierung der Daten erfolgte während der Registrierung des Spektrums nach dem im Kapitel 6 beschriebenen Waageverfahren.

In Abbildung 7.1 ist das Spektrum des n-Dekans dargestellt. Gesättigte und längerkettige Kohlenwasserstoffe sind auf Grund der typischen Fragmentbildung und der Einfachheit der Molekülstruktur besonders gut für eine Darstellung der Scanfunktionen geeignet. In der Regel liefern alle n-Alkane sowohl im normalen Massenspektrum als auch bei den B/E- und  $B^2/E$ -Linked-Scans durch wenig Artefakte gestörte Spektren. Darüberhinaus besitzen diese Substanzen einen niedrigen Dampfdruck und können daher auch bei Direkteinlaß für langdauernde Messungen, z.B. für das Peak Mapping eingesetzt werden. Aus diesem Grund findet man auch immer wieder in der Literatur Spektren dieser Verbindungsklasse als Vergleichspektren.

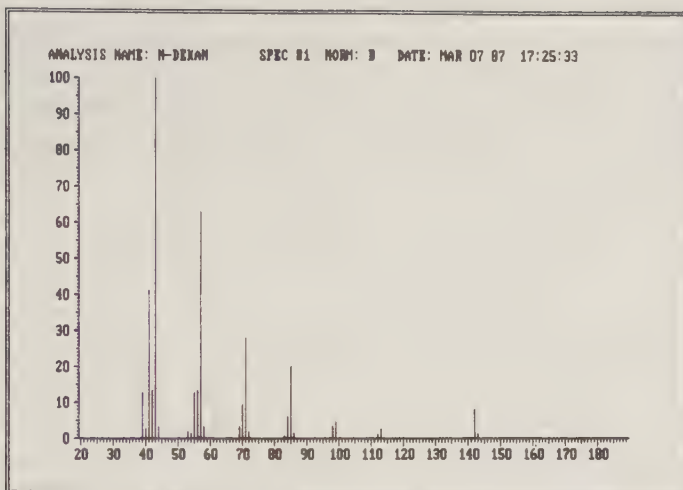


Abbildung 7.1: Normales EI-Massenspektrum des n-Dekan, aufgenommen mit dem Programm BSCAN und der Option /R im Bereich  $m/z = 30$  bis  $m/z = 150$ .

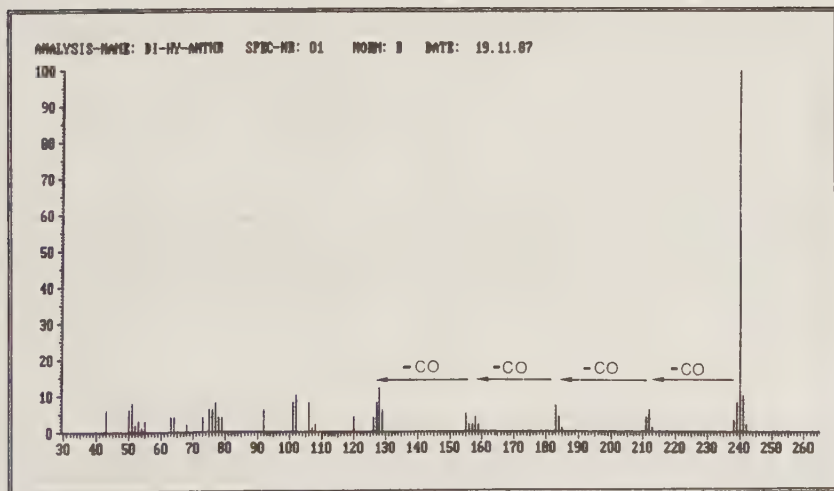


Abbildung 7.2: Normales EI-Massenspektrum des 1,4-Dihydroxyanthrachinons.

Die Abbildung 7.2 zeigt das EI-Spektrum des 1,4-Dihydroxyanthrachinons. Diese Verbindung wurde speziell für die Untersuchung eines Neutralteilchen-Linked-Scans ausgesucht, da bei dieser Verbindungsklasse eine typische zweifache CO-Eliminierung beobachtet wird. Die Fragmentierung des Moleküls ist in Abbildung 7.3 am Beispiel des Anthrachinons gezeigt. OH-substituierte Anthrachinone zeigen für diese Gruppe die gleiche Tendenz CO zu eliminieren.

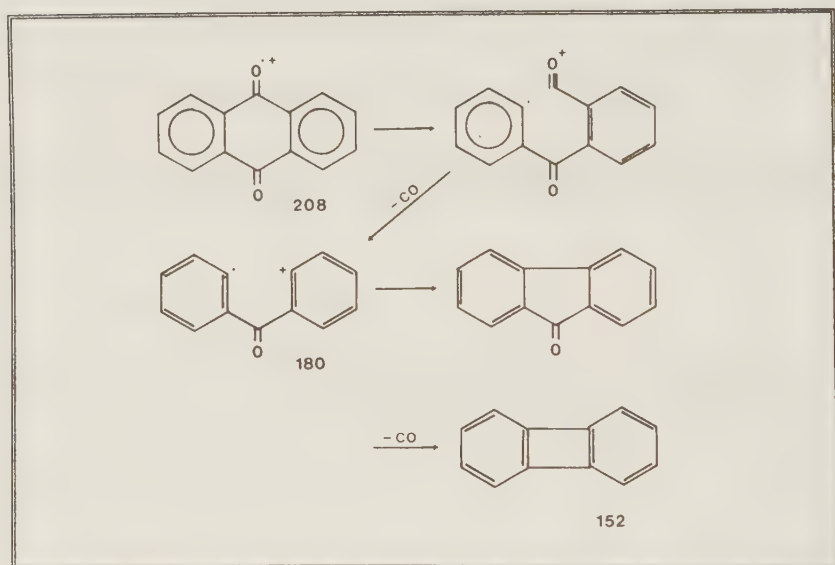


Abbildung 7.3: Fragmentierungsschema von Anthrachinonen. Die zweimalige Abspaltung von CO ist zu beobachten. Substituierte Anthrachinone zeigen die gleiche Tendenz CO zu eliminieren.

## 7.2 E-Scan-Spektren

In Abbildung 7.4a ist ein E-Scan-Spektrum des n-Dekan bei der Masse  $m/z = 90.1$  abgebildet. Eine schematische Darstellung des E-Scans ist in Abbildung 7.4b gezeigt.

Bei dieser Scan-Art wird die magnetische Flußdichte ( $B_1$ ) auf die Masse des metastabilen Ions  $m^*$  im normalen Massenspektrum eingestellt ( $m^* = m_2^2/m_1$ ). Die Spannung des elektrostatischen Analysators wird daraufhin von 50 bis 500 V kontinuierlich erhöht (s. Abb. 3.1a und vergl. Kap. 3.7). Der Base-Peak entspricht dem metastabilen Übergang  $m/z = 142$  nach  $m/z = 113$ . Die benachbarten Peaks sind die metastabilen Übergänge für das  $^{13}\text{C}$ -Isotop des Molekülions bei 388.5 V und bei 380.8 V für das Ion  $\text{M}^+\text{-H}$ .

Da die größte Ausdehnung eines Peaks entlang des  $B^2/E$ -Funktionsverlaufs zu finden ist (s. Abb. 3.1a), wird der Peak bei einem E-Scan in einem stumpfen Winkel geschnitten. An diesem Beispiel wird deutlich, wie schmal die Peaks entlang einer  $B^2/E$ -Funktionslinie sind und mit welcher Genauigkeit die Scan-Funktion eines  $B^2/E$ -Linked-Scans nachgebildet werden muß, um das Peakprofile genau zu erfassen (s. auch Abb. 3.2 und 4.1).

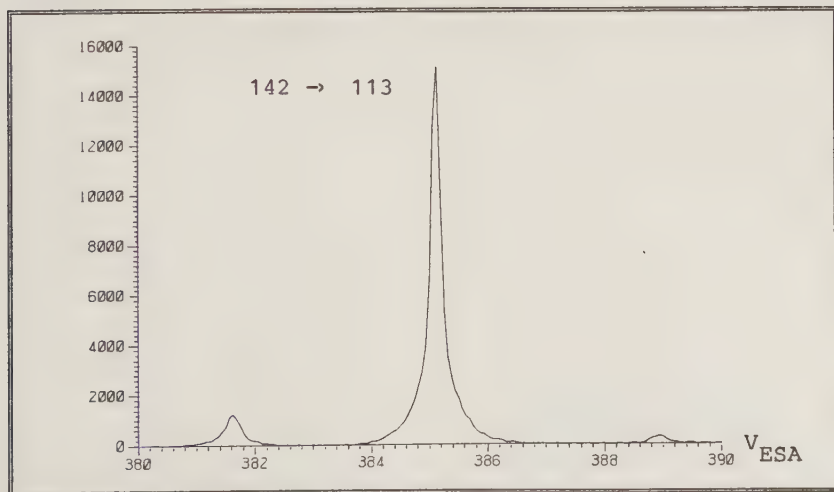


Abbildung 7.4a: Ausschnitt eines E-Scan-Massenspektrums des n-Dekan, aufgenommen mit dem Programm ESCAN bei  $m/z = 90.1$  und einem Spannungsintervall des ESA von 100 - 475 V.

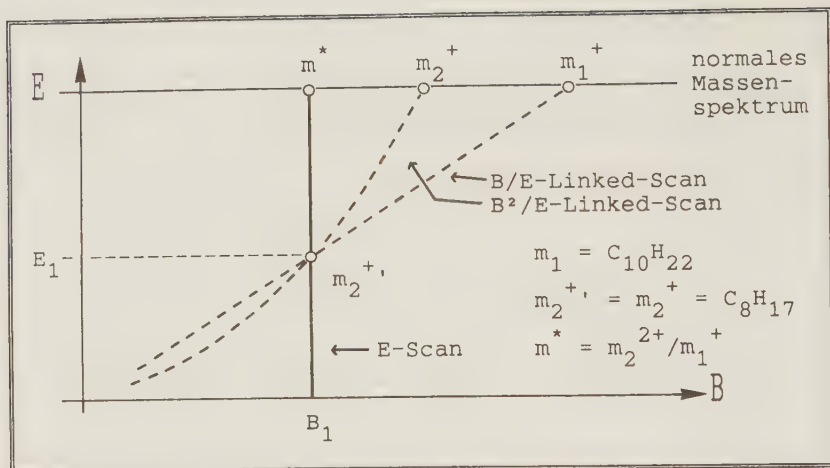


Abbildung 7.4b: Schematischer Funktionsverlauf eines E-Scans.

Die mittlere Halbwertsbreite eines Peaks entlang eines  $B^2/E$ -Funktionsverlaufs ist kleiner als 0.5 eV. Bei 75% der Peakhöhe ist die Breite des Peaks nur noch 0.1 eV. Es wird deutlich, daß bei einer Änderung oder bei einer zu ungenauen Einstellung der magnetischen Flußdichte von nur 0.01 amu (das entspricht einer Änderung von  $V_{Esa}$  um 0.3 V) der Peak nicht mehr im Peakmaximum, sondern nur noch am Peakfuß erfaßt wird.

### 7.3 B/E-Linked-Scan-Spektren

In Abbildung 7.5 sind ein B/E-Linked-Scan-Spektrum der Masse  $m/z = 142$  des n-Dekans abgebildet. Bild (a) der Abbildung zeigt das Spektrum einer eigenen Messung, Bild (b) zeigt eine Messung von M. Tümmers [15] und Bild (c) zeigt ein Spektrum von Bruins et al. [60].

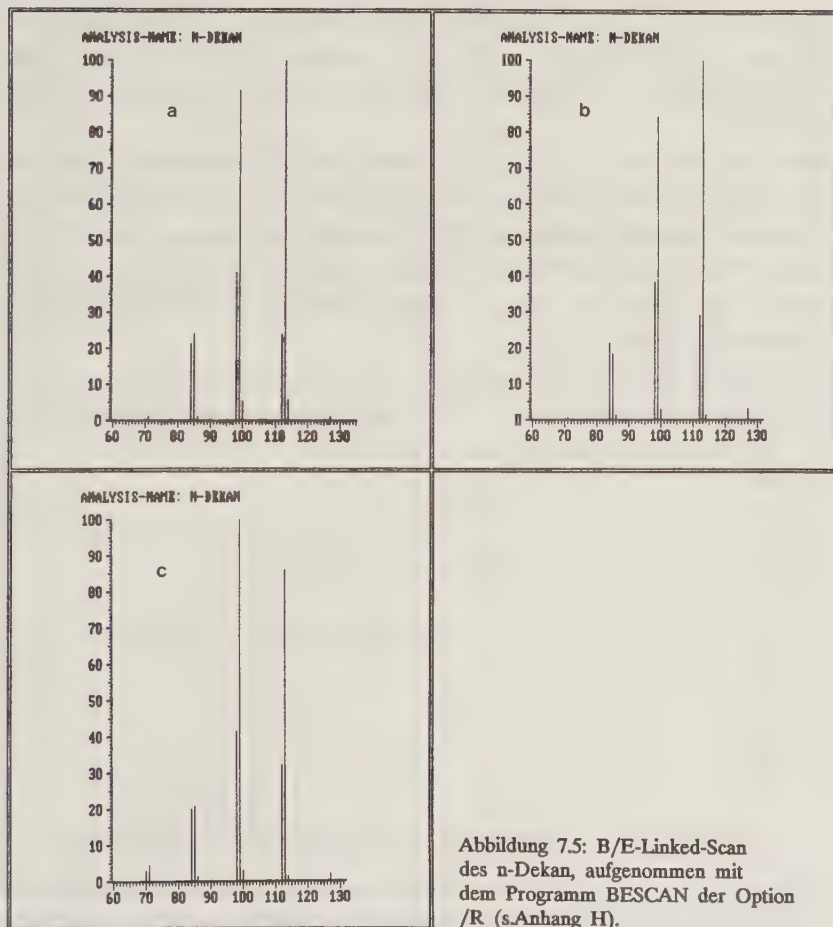


Abbildung 7.5: B/E-Linked-Scan des n-Dekans, aufgenommen mit dem Programm BESCAN der Option /R (s. Anhang H).

Die Messungen (a) und (b) wurden an einem Massenspektrometer mit Mattauch-Herzog Geometrie (Varian MAT-731) vorgenommen. Das Spektrum (c) wurde dagegen mit einem Massenspektrometer mit Nier-Johnson-Geometrie erstellt.

Bei einem Vergleich der Spektren wird deutlich, daß die Verteilung der Peaks identisch ist, jedoch die Intensitäten der einzelnen Peaks unterschiedlich sind.

In Abbildung 7.6 und 7.7 sind die B/E-Spektren des Eicosan abgebildet. Abbildung 7.6 zeigt eine eigene Messung, wogegen Abbildung 7.7 mit einem Massenspektrometer VG ZAB 2F aufgenommen wurde (umgekehrte Geometrie) [32].

Beide Spektren sind prinzipiell gleich, zeigen jedoch Unterschiede hinsichtlich des Auftretens von Artefakten. Sind in dem B/E-Linked-Scan-Spektrum in Abbildung 7.6 keine Artefakte zu finden, so zeigt das Spektrum mit in Abbildung 7.7 zwei Artefakte. Diese Artefakte lassen sich auf konsekutive Zerfallsprozesse im ersten und zweiten feldfreien Raum des Massenspektrometers zurückführen (s. Kap. 4.4).

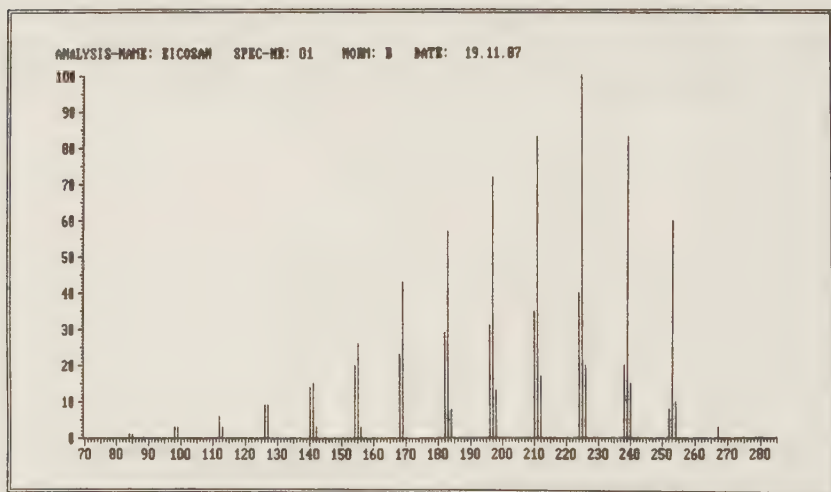
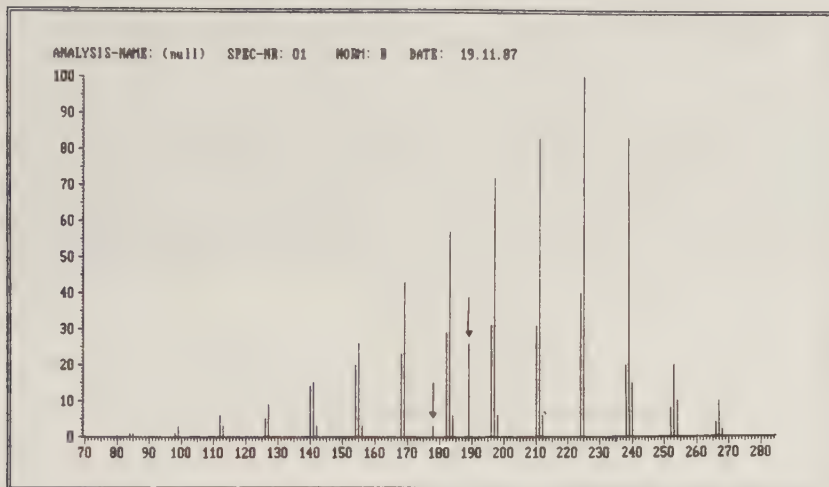


Abbildung 7.6: B/E-Linked-Scan-Spektrum des Eicosan, aufgenommen während dieser Arbeit mit einem Massenspektrometer mit normaler Geometrie.



In Abbildung 7.8 ist ein B/E-Linked-Scan-Spektrum des n-Tridekan abgebildet, wobei der Peak bei der Masse  $m/z = 127$  auf 100 % normiert ist.

Zusammenfassend läßt sich zu den B/E-Spektren sagen, daß bei den untersuchten Verbindungen nicht die in der Literatur oft zitierten Artefakte aufgetreten sind und daß die Steuerung des Linked-Scans keinerlei Probleme bereitet hat. Es hat sich jedoch auch gezeigt, daß die Dynamik des Steuerungs- und Meßsystems verbessert werden muß. Außerdem können keine Ionen unterhalb der Masse  $m/z = 50$  erfaßt werden.

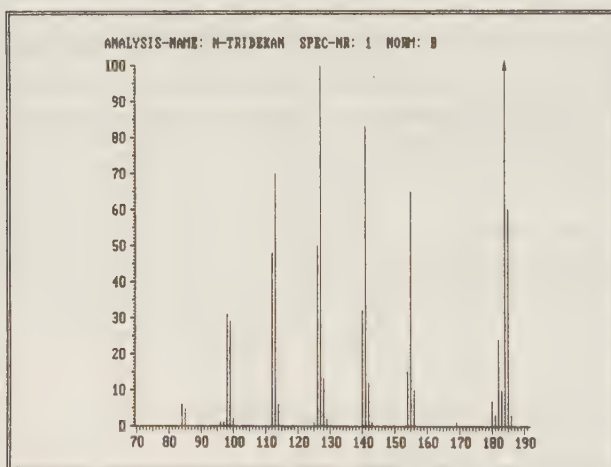


Abbildung 7.8: B/E-Spektrum des n-Tridekan.

## 7.4 B<sup>2</sup>/E-Linked-Scan-Spektren

In Abbildung 7.9 sind Rohdatenspektren eines B<sup>2</sup>/E-Linked-Scans des n-Tridekans für den Übergang  $m/e = 184$  nach  $m/e = 141$  abgebildet. An diesen Spektren wird der Einfluß der Scan-Geschwindigkeit deutlich. In der Abbildung (a) ist der am MS Varian 731 eingestellte Scanfaktor 1024 und in (b) 512. Ist die Scangeschwindigkeit zu hoch, treten auf Grund der endlichen Rechengeschwindigkeit der Datensysteme zu große Ungenauigkeiten in der Scanlage des B<sup>2</sup>/E-Scan auf.

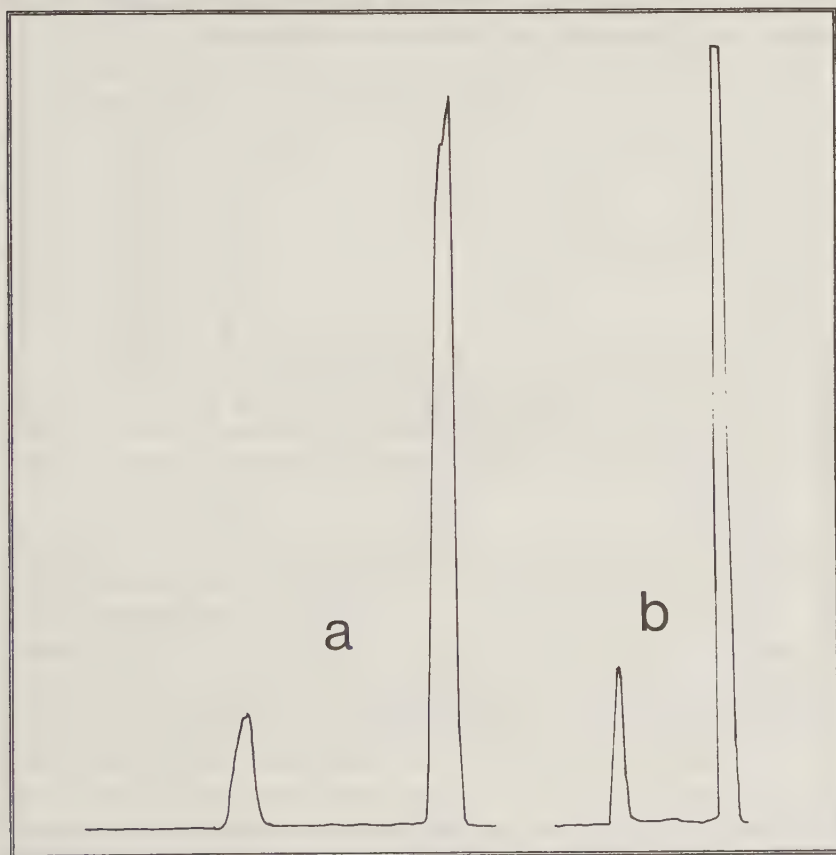


Abbildung 7.9: B<sup>2</sup>/E-Spektrum des n-Tridekan für den metastabilen Übergang von  $m/z = 184$  nach  $m/z = 141$ . Scanzeit: (a) 1024 s, (b) 512 s.

Je schmäler also der Peak im Maximum wird, um so höher ist die Wahrscheinlichkeit, bei zu großen Scangeschwindigkeiten den Peak nicht genau entlang des  $B^2/E$ -Scans zu erfassen. Dieser Umstand führt auch sicherlich dazu, daß bis heute in der Literatur so gut wie keine  $B^2/E$ -Linked-Scan-Spektren zu finden sind. Einige Autoren versuchen dennoch brauchbare Daten für diese Scans zu gewinnen, indem sie eine ganze BE-Ebene aufnehmen und aus den gewonnenen Daten die verschiedenen Linked-Scans rekonstruieren [55,57].

In der Abbildung 7.10 ist ein  $B^2/E$ -Spektrum des n-Dekan für den Übergang von  $m/z = 142$  nach  $m/z = 113$  gezeigt. Dieses Spektrum wurde mit einem VG ZAB 2F an der Universität in Bern aufgenommen. Auch hier ist deutlich eine Ungenauigkeit am Peakmaximum zu erkennen.

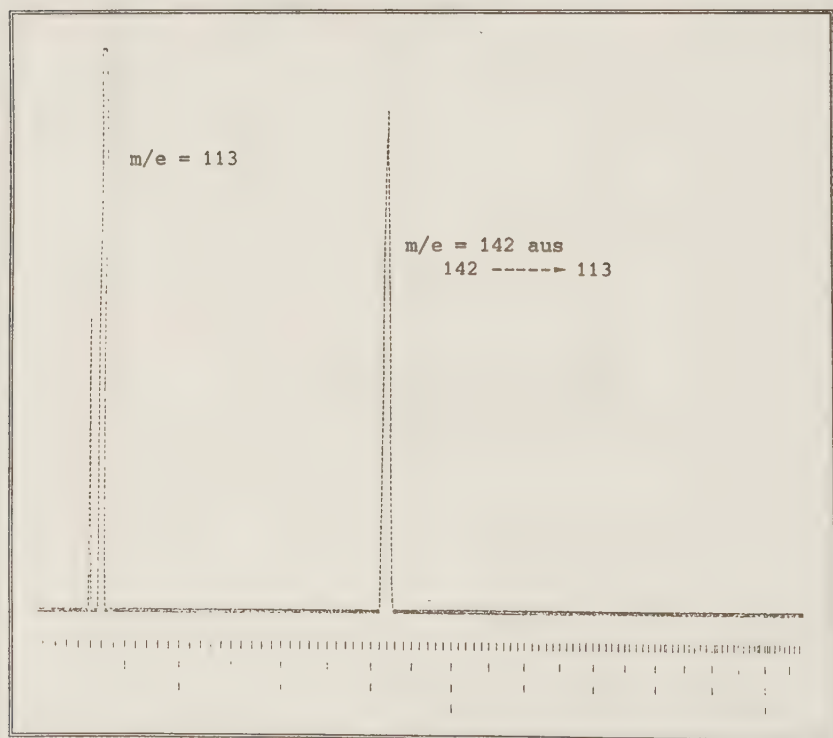


Abbildung 7.10:  $B^2/E$ -Spektrum des n-Dekan für den Übergang von  $m/z = 142$  nach  $m/z = 113$ . Gemessen mit einem VG ZAB 2F.

## 7.5 Neutralteilchen-Linked-Scans

In Abbildung 7.11 ist ein Neutralteilchen-Linked-Scan-Spektrum des 1,4-Dihydroxyanthrachinons abgebildet. Die Masse des Moleküliions ist 240 und die Masse Neutralteilchens ist 28 (CO). Bei dem Zerfallsprozess dieses Ions sind mehrere Fragmentierungswege möglich, die alle ein Neutralteilchen der Masse 28 abspalten. Zunächst ist die Eliminierung von CO aus dem Molekülion zu beachten, was auch durch den Peak bei der Masse  $m/z = 212$  angezeigt wird.

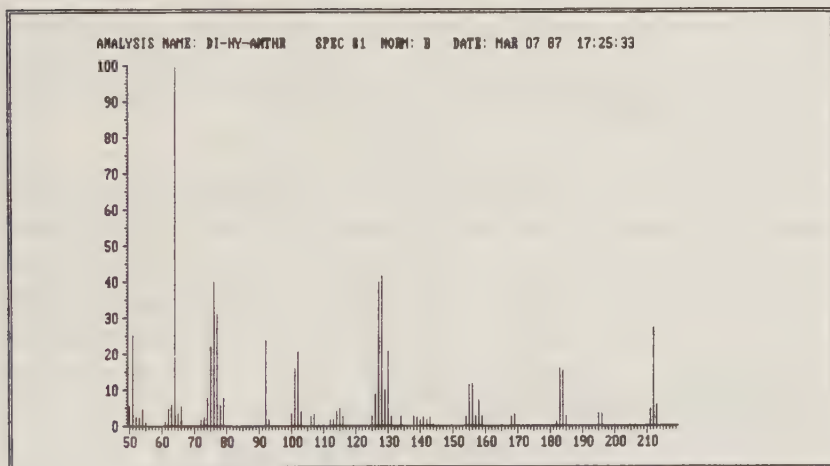


Abb. 7.11: Neutralteilchen-Linked-Scan des 1,4-Dihydroxyanthrachinons.

Daneben ist aber auch die Abspaltung von  $H^+$  und erst im zweiten Schritt die Eliminierung von CO ein erlaubter und häufig beobachteter Fragmentierungsweg. Da jedoch die Intensität des Peaks bei der resultierenden Massezahl  $m/z = 211$  gering ist, sollte diese Fragmentierung nicht bevorzugt stattfinden oder aber einen sehr schnellen Prozeß darstellen. Jedoch konkurriert die zweite CO-Eliminierung mit einer HCO-Eliminierung. Die Peaks bei den Massenzahlen  $m/z = 184$  und  $183$  belegen dies. Diese Doppelpeaks treten dann wieder exakt bei der weiteren Eliminierung von zweimal CO auf ( $m/z = 155, 156$  und  $m/z = 127, 128$ ). Insgesamt kann also eine vierfache CO-Eliminierung beobachtet werden. Die einzelnen Fragmentierungsschritte sind in Abbildung 7.12 (A) zusammengefaßt.

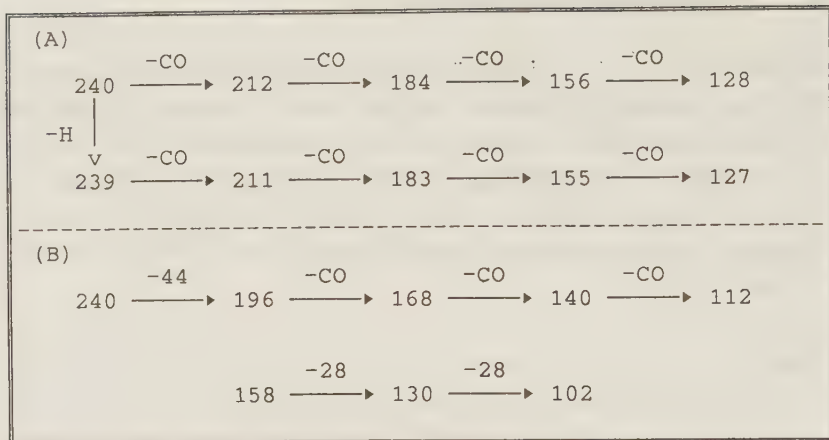


Abbildung 7.12: Zerfallsschema des 1,4-Dihydroxyanthrachinons.

In Abbildung 7.12 (B) sind weitere mögliche Zerfallswege gezeigt, die sich jedoch nur teilweise eindeutig zuordnen lassen. Mit Hilfe der Hochauflösung wurde ermittelt, daß das Ion mit der Masse  $m/z = 196$  durch eine Eliminierung von  $\text{CO}_2$  entsteht. Ein genauer Reaktionsmechanismus kann hierfür nicht formuliert werden. Auch die weiteren Fragmentierungsschritte aus dem Ion  $m/z = 196$  zu den Ionen  $m/z = 168$ , 140 und 112 lassen sich mit hochaufgelösten Daten belegen.

Die restlichen Peaks in diesem Spektrum sind kaum interpretierbar, da eine Fülle von Zerfallsreaktionen möglich sind. Außerdem kann in einem Neutralteilchen-Linked-Scan der Masse  $m/z = 28$  genausogut ein Ion mit der Summenformel  $\text{C}_2\text{H}_4$  erfaßt werden.

Es wird an diesem Beispiel jedoch deutlich, das ein Neutralteilchen-Linked-Scan nicht unbedingt eindeutige und einfache Spektren liefert. Eine Unterstützung bei der Interpretation von Spektren durch ein Neutralteilchen-Linked-Scan ist nicht immer gegeben. Je komplexer die Verbindungen werden, um so schwieriger wird das Erkennen von Zerfallsschemata.

## 7.6 Spektren nach dem Peak-Mapping Verfahren

In Abbildung 7.12 ist ein größerer Ausschnitt aus der BE-Ebene des n-Tridekans dargestellt. Diese Aufnahme erfolgte mit einem langsamen B-Scan und gleichzeitig schnell ausgeführten E-Scans. E gibt die ESA-Spannung, N die Spektrenummer und I die absolute Intensität an. Ein größerer Ausschnitt ist mit dem hier verwendeten Datensystem nicht möglich, da mit 50 Rohdatenspektren die Speicherkapazität des externen Speichermediums erreicht ist.

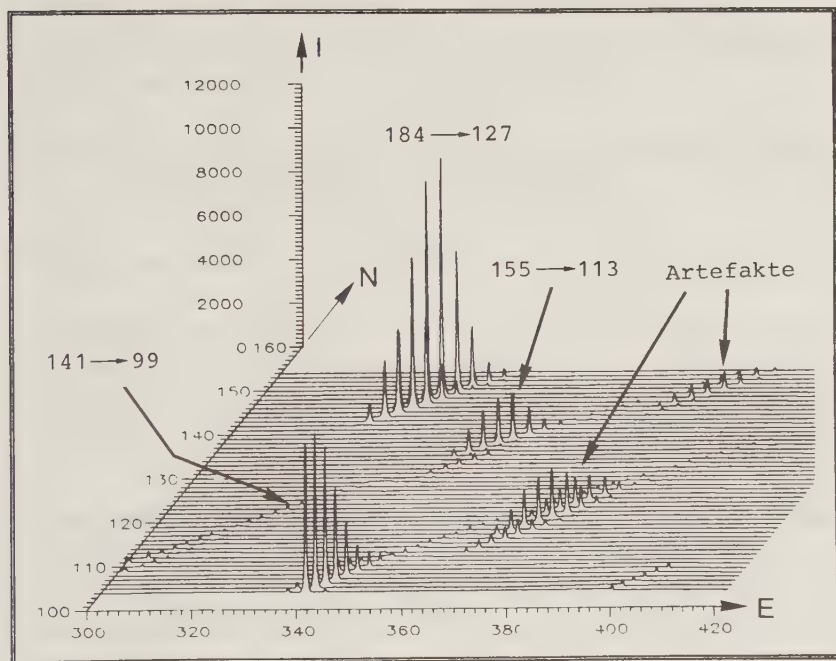


Abb. 7.12: Ausschnitt aus der B/E-Ebene des n-Dekans.

Der Abstand zweier benachbarter Scans beträgt 0.3 amu und die Scans wurden im Spannungsintervall des ESA von 300 bis 400 V ausgeführt. In dem Spektrum sind deutlich die für die n-Alkane typischen Peakgruppen zu sehen, immer bestehend aus dem Übergang des Hauptions, dem  $^{13}\text{C}$ -Isotop und einer Abspaltung eines H-Atoms aus dem Hauption.

Folgende Übergänge zeigt der Ausschnitt aus der BE-Ebene:

1.  $C_{13}H_{28}$  (184)  $\rightarrow$   $C_9H_{19}$  (127)
2.  $C_{11}H_{23}$  (155)  $\rightarrow$   $C_8H_{17}$  (113)
3.  $C_{10}H_{21}$  (141)  $\rightarrow$   $C_7H_{15}$  (99)

Darüberhinaus sind zwei Artefakte bei nicht integralen Massen zu erkennen. Eine exakte Betsimmung der Artefakte wurde an diesem Beispiel nicht vorgenommen.

## 8 Zusammenfassung

Mit dieser Arbeit wurde ein Acquisitions-System für die Aufnahme von Linked-Scan-Spektren an einem doppelfokussierenden Massenspektrometer erstellt.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in folgende Bereiche:

- Aufbau einer Hardware als Acquisitions- und Steuer-System.
- Erstellung eines Software-Paketes für die Aufnahme von normalen und Linked-Scan-Spektren, die Steuerung der Sektorfelder eines doppelfokussierenden Massenspektrometers und die Systemadministration.
- Messung von Linked-Scan-Spektren ( $B/E$ ,  $B^2/E$ , Neutralteilchen Linked-Scan, Ausschnitte aus der  $BE$ -Ebene, sowie den  $E$ -Scan).

### 1) Aufbau einer Hardware als Acquisitions- und Steuer-System

- Zur Messung der magnetischen Flußdichte und zur gleichzeitigen Anzeige der Massenzahl auf einem Display wurde eine digitale Massenanzeige auf Basis eines Intel 8080-Mikroprozessors entwickelt. Die digitale Massenanzeige wurde mit dem Datenacquisitionssystem verbunden.
- Zur Steuerung der magnetischen Flußdichte und des elektrostatischen Analysators (oder wahlweise die Beschleunigungsspannung) wurde ein Interface mit zwei 16-bit D/A-Wandler konzipiert. Das Interface und das Massenspektrometer wurden durch Optokoppler galvanisch getrennt.
- Ein Doppelprozessorsystem (DEC LSI 11/2) übernahm die Datenaquisition und die Ansteuerung eines Interfaces zur Steuerung der magnetischen Flußdichte und des ESA.

### 2) Erstellung eines Software-Paketes zur Aufnahme von normalen und Linked-Scan-Massenspektren, zur Steuerung der Sektorfelder eines doppelfokussierenden Massenspektrometers und zur Systemadministration.

Dafür wurden Programme erstellt für

- die Datenerfassung über einen A/D-Wandler zur Aufnahme von Rohdaten und reduzierten Daten.

Die erfassten Daten wurden auf einer Diskette zwischengespeichert. Die Daten wurden teilweise zur graphischen Aufbereitung off-line auf das Datensystem SS200 (Varian MAT) übertragen.

- die Steuerung der Sektorfelder eines doppelfokussierenden Massenspektrometers in Abhängigkeit der Eingabeparameter.

Die Steuergrößen können manuell über die Konsole eingegeben oder vom System selbst berechnet werden. Steuertabellen zur Steuerung des ESA und der magnetischen Flußdichte werden berechnet und an den Steuerrechner übergeben. Die Steuertabellen können für einen B/E-Scan,  $B^2/E$ -Scan und Neutralteilchen-Scan erstellt werden.

Für den V-Scan, E-Scan und für die Aufnahme von Ausschnitten aus der BE-Ebene brauchten keine gesonderten Steuertabellen berechnet zu werden.

- das Auflisten von Spektrendaten in Form einer Masse- und Intensitätstabelle.
- die Verwaltung von Datendisketten und Systemdateien auf dem eingesetzten Datensystem.

- 3) Die Linked-Scan-Verfahren wie E-Scan, B/E-Scan,  $B^2/E$ -Scan, Neutralteilchen-Linked-Scan und die Aufnahme von Ausschnitten aus der BE-Ebene wurden mit dem Datensystem an dem Massenspektrometer MAT-731 mit Mattauch-Herzog Geometrie realisiert. Die gemessenen Linked-Scan-Spektren von Kohlenwasserstoffen (n-Dekan, n-Tridekan, Eicosan) stimmten mit Spektren aus der Literatur gut überein. Jedoch weisen einige Spektren eine andere Intensitätsverteilung als die Literatur-spektren auf, was zum Teil auf die unterschiedliche Energieauflösung der Massenspektrometer zurückzuführen ist und zum Teil abhängig von der Geometrie des Massenspektrometers ist. Da aber die meisten Vergleichsspektren mit Massenspektrometern mit Nier-Johnson oder umgekehrter

Geometrie aufgenommen wurden, war ein Unterschied in der Intensitätsverteilung zu erwarten. Die in der Literatur beschriebenen Probleme, speziell bei den  $B^2/E$ -Linked-Scan-Verfahren, wurden auch in dieser Arbeit beobachtet. Eine Fehlinterpretation der Spektren durch das Auftreten von Artefaktpeaks konnte meistens vermieden werden, da für die Auswertung der Spektren Aufnahmen aus dem BE-Raum hinzugezogen wurden. Es stellte sich jedoch heraus, daß nicht bei allen Spektren-Interpretationen Aufnahmen aus dem BE-Raum erforderlich waren und so wurde wegen des großen Zeitaufwandes teilweise auf die Aufnahmen aus der BE-Ebene verzichtet.

## 9 Literaturverzeichnis

1. J. H. Beynon  
Trends in analytic chemistry, Vol. 1, No. 13, 1982
2. R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli, G. R. Lester  
'Metastable Ions', Elsevier Company, New York 1973
3. D. Hazelby, S. Evens, D. R. Denne, L. C. E. Taylor  
Nachr. Chem. Tech. Lab. 30, Nr. 8, (1982) 715
4. T. R. Kemp  
VG Analytical, Insight No. 12 (1981)
5. F. W. Röllgen  
Trends in analytic chemistry, Vol. 1, No. 13, 1982
6. H. D. Beckey  
"Principles of Field Ionisation and Field Desorption  
Mass Spectrometry", Pergamon Press, London (1977)
7. R. J. Cotter  
Trends in analytic chemistry, Vol. 1, No. 13, 1982
8. F. W. Röllgen  
Nachr. Chem. Tech. Lab. 31, Nr. 3 (1983) 174
9. Kratos Data Sheet No. 138
10. C. J. McNiel  
Analyt. Chem., Vol. 54, No. 1 (1982) 43
11. C. Ottinger, I. Hertel  
Z. Naturforsch., Vol. 22a (1967) 40
12. C. Ottinger  
Z. Naturforsch., Vol. 22a (1967) 20
13. K. Levsen  
'Fundamental Aspects of org. Mass Spectrometry'  
Verlag Chemie, Weinheim 1978

14. V. Grau  
Diplomarbeit Bochum 1978
15. M. Tümmers  
Dissertation Bochum 1979
16. F. W. McLafferty  
Trends in analytic chemistry, Vol. 1, No. 13, 1982
17. H. Schwarz  
Nachr. Chem. Tech. Lab. 29, Nr. 10 (1981) 687
18. D. Stahl, J. C. Tabet  
Chimia Vol. 33, No. 8 (1979) 287
19. H. J. Veith  
Org. Mass. Spectrom., Vol. 13, No. 5 (1978) 280
20. J. H. Beynon, R. G. Cooks  
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 19 (1976) 107
21. J. H. Beynon, R. M. Caprioli, W. E. Baitinger, J. W. Amy  
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 3 (1969) 313
22. J. H. Beynon, J. W. Amy, W. E. Baitinger  
Chemical Communications, (1969) 723
23. D. L. Kemp, R. G. Cooks, J. H. Beynon  
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 21 (1976) 93
24. H. Bozorgzadeh, J. H. Beynon, R. P. Morgan, A. G. Brenton  
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 29 (1979) 191
25. S. Howells, A. G. Brenton, J. H. Beynon, R. P. Morgan  
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 32 (1979) 35
26. C. J. Porter, A. G. Brenton, J. H. Beynon  
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 36 (1980) 69
27. H. P. Morgan, C. J. Porter, J. H. Beynon  
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 28 (1978) 171

28. R. K. Boyd, J. H. Beynon  
Org. Mass Spectrom., Vol. 12, No. 3 (1977) 163
29. A. G. Brenton, C. J. Porter, I. Howe, J. H. Beynon  
Adv. Mass Spectrometry, Vol 8 (1980)
30. J. H. Beynon, R. G. Cooks  
Res. Dev., Vol. 22 (1979) 26
31. R. K. Boyd, C. J. Porter, J. H. Beynon  
Org. Mass Spectrom., Vol. 16, No. 11 (1981) 490
32. R. P. Morgan, C. J. Porter, J. H. Beynon  
Org. Mass Spectrom., Vol. 12, No. 12 (1977) 735
33. T. Ast, M. H. Bozorgzadeh, J. L. Wiebers, J. H. Beynon, A. G. Brenton  
Org. Mass Spectrom., Vol. 14, No. 6 (1979) 313
34. R. G. Cooks, T. Ast, J. H. Beynon  
Int. J. Mass Spectrom., Ion Phys., 16 (1975) 348
35. R. K. Boyd, C. J. Porter, J. H. Beynon  
Org. Mass Spectrom., Vol. 16, No. 11 (1981) 490
36. D. T. Terwilliger, J. F. Elder, J. H. Beynon, R. G. Cooks  
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., No 16, (1975) 225
37. A. Mendez Amaya, W. L. Mead, A. G. Brenton, C. J. Proctor J. H. Beynon  
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 36 (1980) 57
38. J. F. Elder, R. G. Cooks, J. H. Beynon  
Org. Mass Spectrom., Vol. 11, (1976) 423
39. G. W. Trott, J. H. Beynon  
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 31 (1979) 37
40. C. J. Proctor, A. G. Brenton, J. H. Beynon, B. Kralij, J. Marsel  
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 35 (1980) 393
41. J. Marsel, M. Medved, B. Kralij, V. Kramer. J. H. Beynon  
J.C.S. Chem. Comm., (1977) 724

42. E. Tajima, J. Seibl  
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., Vol. 3 (1969) 245
43. Prospekt über das Massenspektrometer MAT 311,  
VARIAN MAT GmbH Bremen (1973)
44. G. W. Milne  
'Mass Spectrometry', Wiley Interscience, New York 1978
45. J. L. Holmes, D. Yuan, R. T. B. Rye  
Org. Mass Spectrom., Vol. 12, No. 4 (1977) 254
46. J. L. Holmes, J. K. Terlouw  
Org. Mass Spectrom., Vol. 15, No. 8 (1980) 383
47. C. G. Macdonald, M. Lacey  
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 37 (1981) 87
48. M. J. Lacey, C. G. Macdonald  
Chemical Communications (1975) 425
49. M. J. Lacey, C. G. Macdonald  
Org. Mass Spectrom., Vol. 15, No. 3 (1980) 134
50. M. J. Lacey, C. G. Macdonald  
Org. Mass Spectrom., Vol. 14, No. 9 (1979) 465
51. M. C. Lacey, C. G. Macdonald  
Analyt. Chem., Vol. 51 (1979) 691
52. M. J. Lacey, C. G. Macdonald  
Org. Mass Spectrom., Vol. 12, No. 9 (1977) 537
53. M. J. Lacey, C. G. Macdonald  
Org. Mass Spectrom., Vol. 13, No. 5 (1978) 284
54. M. J. Lacey, C. G. Macdonald  
Org. Mass Spectrom., Vol. 13, No. 5 (1978) 243
55. M. J. Lacey, C. G. Macdonald, K. F. Donchi, P. J. Derrick  
Org. Mass Spectrom., Vol. 16, No. 8 (1981) 351

56. M. Lacey, C. G. Macdonald  
Org. Mass Spectrom., Vol. 15, No. 9 (1980) 484
57. A. Fraefel, J. Seibl  
Org. Mass Spectrom., Vol. 17, No. 9 (1982) 448
58. G. A. Warburton, R. S. Stradling, R. S. Mason, M. Farncomb  
Org. Mass Spectrom., Vol. 16, No. 11 (1981) 507
59. J. N. Bilton, N. Kyriakidis, E. S. Waight  
Org. Mass Spectrom., Vol. 13, No. 8 (1978) 489
60. A. P. Bruins, K. R. Jennings, S. Evans  
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 26 (1978) 395
61. B. Schaldach, H. F. Grützmacher  
Org. Mass Spectrom., Vol. 15, No. 4 (1980) 182
62. B. Schaldach, H. F. Grützmacher  
Org. Mass Spectrom., Vol. 15, No. 3 (1980) 166
63. W. F. Haddon  
Org. Mass Spectrom., Vol. 15, No. 10 (1980) 539
64. W. F. Holmes, W. H. Holland, B. L. Shore, D. M. Bier, W. R. Sherman  
Analyt. Chem., Vol. 45, No. 12 (1973) 2063
65. Shang Shi-Hwang, R. W. Kiser  
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 27 (1978) 209
66. H. Mändli, R. Robbiani, Th. Kuster, J. Seibl  
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 31 (1979) 57
67. William F. Haddon  
Analyt. Chem., Vol. 51, No. 7 (1979) 983
68. J. J. Brophy, E. E. Kingston, J. T. Morgan, D. Nelson  
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 35 (1980) 319-334

69. F. Friedli, E. Beck  
Org. Mass Spectrom., Vol. 17, No. 12 (1982) 647
70. F. Friedli  
Mass Spectrometer Products ( msp ), CH 3098 Koeniz
71. Bori Shushan, R. K. Boyd  
Analyt. Chem., Vol. 53, No. 3 (1981) 421
72. M. Barber, R. M. Elliott  
12th Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied  
Topics, Montreal 1964, ASTM Committee E-14
73. K. R. Jennings  
J. Chem. Phys., 43 (1965) 4176
74. J. H. Futrell, K. R. Ryan, L. W. Sieck  
J. Chem. Phys., 43 (1965) 1832
75. R. W. Kiser, R. E. Sullivan  
Analyt. Chem., Vol. 41 (1969) 1958
76. T. Wachs, F. P. Bente, F. W. McLafferty  
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 9 (1972) 333
77. V. Vrscaj, V. Kramer, M. Medved, B. Kralj, J. Marsel  
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 33 (1980) 409
78. B. Shushan, S. H. Safe, R. K. Boyd  
Analyt. Chem., Vol. 51 (1979) 156
79. David A. Durden  
Analyt. Chem., Vol. 54 (1982) 666
80. F. J. Preston, M. Truchiga, J. Svec  
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 3 (1969) 323
81. R. A. Sanders, J. T. Larkins, F. E. Saalfeld  
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 3 (1969) 203

82. J. R. Reaher, G. D. Flesch, J. H. Svec  
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 3 (1969) 351
83. Bori Shushan, R. K. Boyd  
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 34 (1980) 37
84. W. Heerma, M. M. Sarneel, J. K. Terlouw  
Org. Mass Spectrom., Vol. 16, No. 7 (1981) 325
85. KRATOS Newsletter Mass Spectrometry Issue Nr. 12 (1979)
86. M. L. Gross, P. A. Lyon, F. W. Crow  
28th Annual Conference of Mass Spectrometry and Allied Topics, (1980)
87. T. W. Shannon, F. W. McLafferty, C. R. McKinney  
Chem. Communications, (1966) 478
88. P. Schulze, A. L. Burlingame  
J. of Chemical Physics, Vol. 49, No. 11 (1968) 4870
89. J. Parreidt  
Dissertation Bochum 1980
90. J. Schreiber  
Dissertation Bochum, 1978
91. P. Sollböhmer  
Diplomarbeit Bochum, 1980
92. M. Resch  
Diplomarbeit Bochum, 1982

## 10 Anhang

- Anhang A: Port- und Vektor-Adressen für die Peripherieschaltkreise des AP I und AP II.
- Anhang B: Stromlaufplan des 14-bit A/D-Wandlers zur Messung von magnetischen Flußdichten
- Anhang C: Stromlaufplan eines 16-bit D/A-Wandlers zur Ansteuerung des ESA und des Magneten
- Anhang D1: Stromlaufplan des Einplatinenmikrocomputers I8080 der digitalen Massenanzeige
- Anhang D2: Anzeigeneinheit und ASCII-Tastatur der digitalen Massenanzeige
- Anhang E: Kommandos der digitalen Massenanzeige
- Anhang F: Programm der digitalen Massenanzeige zur Anzeige von Massenzahlen auf dem 6-stelligen Display
- Anhang G: Stromlaufplan der 16-bit Zwischenspeicher, über die die D/A-Wandler angesteuert werden
- Anhang H: Kurzbeschreibung aller Routinen des Programmpaketes SS50 und einiger Eich- und Konvertierungsprogramme
- Anhang I: Belegung der Overlay-Regionen im Programmpaket SS50

Das Listing des Monitorprogrammes für die digitale Massenanzeige und die Listings für das Programmpaket SS50 sind in einem gesonderten Anhang zusammengefaßt und stehen am Lehrstuhl für analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum zur Verfügung.

## Anhang A

Port- und Vektor-Adressen für die Peripherieschaltkreise der Mikrocomputer AP I und AP II ( Zahlendarstellung oktal ).

| Bezeichnung                                                  | Port   | Adresse | Vektor |
|--------------------------------------------------------------|--------|---------|--------|
| DLV 11: Serielles Line-Interface<br>( Systemkonsole )        | RCSR   | 177560  | 060    |
|                                                              | RBUF   | 177562  |        |
|                                                              | XCSR   | 177564  | 064    |
|                                                              | XBUF   | 177566  |        |
| DLV 11: Serielles Line-Interface<br>(Kopplung zur PDP 11.34) | RCSR   | 176550  | 310    |
|                                                              | RBUF   | 176552  |        |
|                                                              | XCSR   | 176554  | 314    |
|                                                              | XBUF   | 176556  |        |
| KWV 11A: Real-Time-Clock                                     | CSR    | 170420  | 440    |
|                                                              | DBUF   | 170422  | 442    |
| DT1761: Acquisitionsmodul                                    | CSR    | 177000  |        |
|                                                              | DBUF   | 177002  |        |
| DLV 11: Serielles Line-Interface<br>(Kopplung zum AP II)     | RCSR   | 175610  | 300    |
|                                                              | RBUF   | 175612  |        |
|                                                              | XCSR   | 175614  | 304    |
|                                                              | XBUF   | 175616  |        |
| DRV 11: Paralleles Interface<br>(Kopplung zum AP II)         | CSR    | 167770  | 320    |
|                                                              | OUTBUF | 167772  |        |
|                                                              | INBUF  | 167774  | 324    |

Tabelle 1: Port- und Vektor-Adressen des Prozessors AP I

| Bezeichnung                                               | Port   | Adresse | Vektor |
|-----------------------------------------------------------|--------|---------|--------|
| DLV 11: Serielles Line-Interface<br>( Kopplung zum AP I ) | RCSR   | 177560  | 060    |
|                                                           | RBUF   | 177562  |        |
|                                                           | XCSR   | 177564  | 064    |
|                                                           | XBUF   | 177566  |        |
| DRV 11: Paralleles Interface<br>( Kopplung zum AP I )     | CSR    | 167760  | 310    |
|                                                           | OUTBUF | 167762  |        |
|                                                           | INBUF  | 167764  | 314    |
| DRV 11: Paralleles Interface<br>( ESA und Magnet )        | CSR    | 167750  | 320    |
|                                                           | OUTBUF | 167752  |        |
|                                                           | INBUF  | 167754  | 324    |

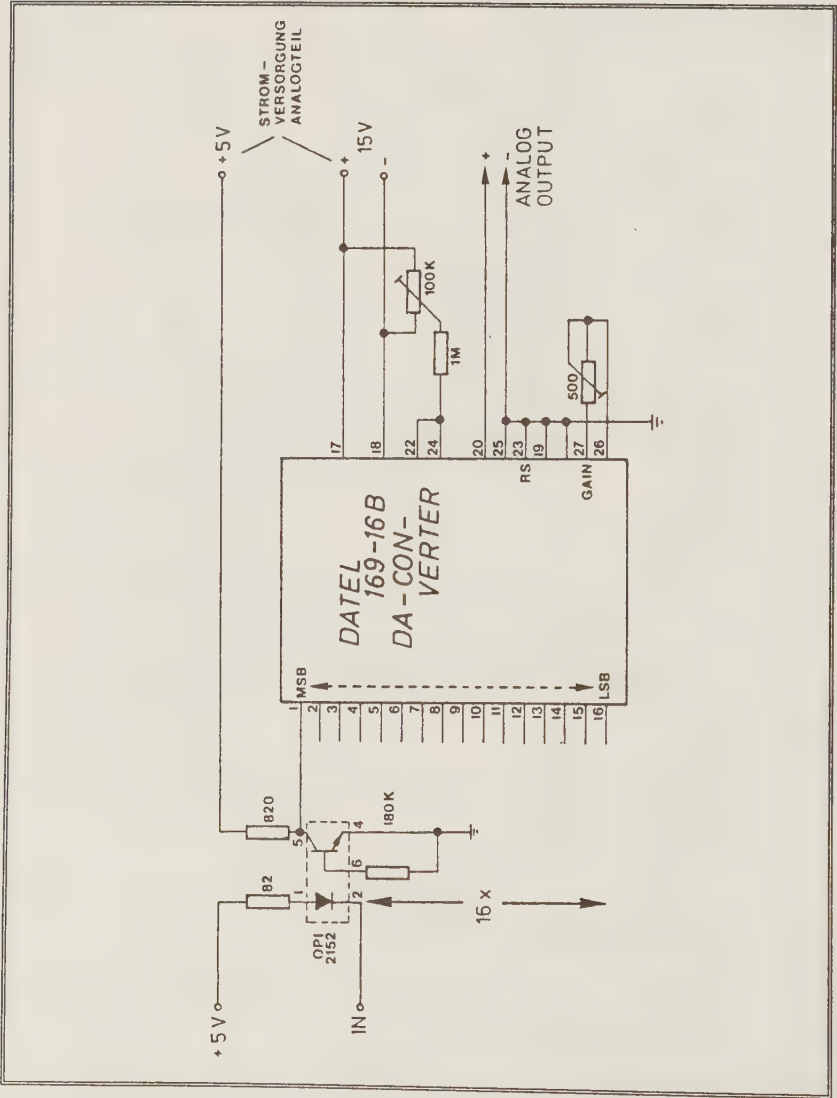
Tabelle 2: Port- und Vektor-Adressen des Prozessors AP II

Stromlaufplan des 14-bit A/D-Wandlers zur Messung magnetischer Flußdichten.



Anhang C

Stromlaufplan des 16-bit D/A-Wandlers zur Steuerung von ESA und Magnet

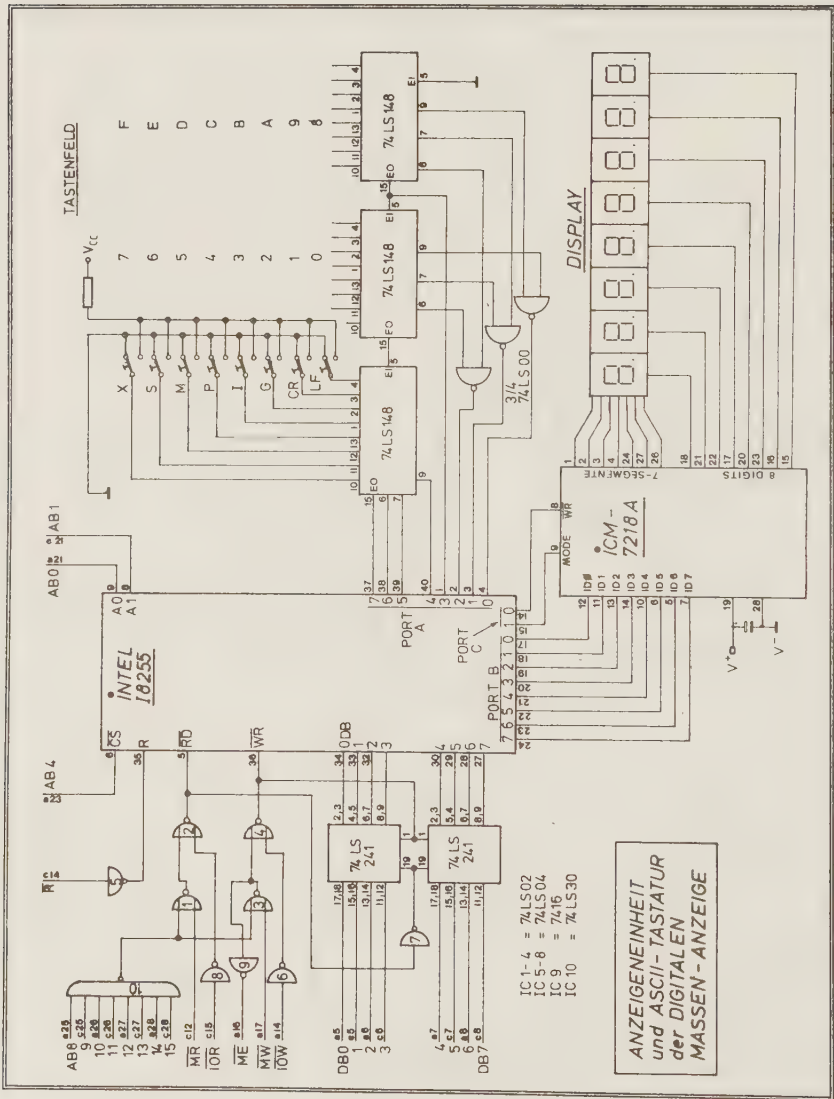


# Stromlaufplan des Einplatinen-Mikrocomputers I8080 der digitalen Massenanzeige



# Anhang D2

Stromlaufplan der Anzeigeneinheit und der ASCII-Tastatur für den Einplatinen-Computer I8080



## Anhang E

### Kommandos der digitalen Massenanzeige

Die digitale Massenanzeige verfügt neben einem hexadezimalen Tastenfeld über acht Funktionstasten. Diese acht Tasten sind bezeichnet als:

|        |                 |       |                 |
|--------|-----------------|-------|-----------------|
| - SP - | Space, Blank    | - S - | Substitute      |
| - CR - | Carriage Return | - P - | Program Counter |
| - I -  | Input           | - X - | Examine         |
| - M -  | Move            | - G - | Goto            |

Alle Eingaben über das Tastenfeld erfolgen in hexadezimaler Zahlendarstellung. Falsche Eingaben werden mit einer Fehlermeldung quittiert (s. Abschn. B4.6). Bei der Eingabe werden Daten oder Adressen immer rechtsbündig in die Register eingeschreiben. Werden zu wenig Zahlen eingegeben, so wird das Eingabefeld mit führenden Nullen aufgefüllt. Werden zu viele Zahlen vorgegeben, gelten die zuletzt eingegebenen Werte. Somit ist eine Korrektur der Eingabe möglich.

Nach dem Einschalten der digitalen Massenanzeige meldet sich das System mit '80-' und erwartet die Eingabe eines <SP>. Sollte sich das System nicht sofort mit diesem Symbol melden, so muß ein RESET (rote Taste) ausgeführt werden.

#### 1. INPUT-Kommando: (I)

Mit diesem Kommando können Speicherzellen geöffnet und neu beschrieben werden. Nach Betätigung der Taste erscheint auf dem Display das Symbol '|' und der Prozessor erwartet eine 16-bit Adresse, bei der die Eingabe beginnen soll. Das I-Kommando muß durch die Betätigung der Funktionstaste 'P' abgeschlossen werden.

Beispiel: *I 0C00 <CR>*

## 2. GOTO-Kommando: (G)

Nach der Eingabe der Funktionstaste 'G' erscheint auf dem Display das Symbol 'o' und der Prozessor erwartet die Eingabe einer 16-bit Adresse, ab der ein Programm abgearbeitet werden soll.

Beispiel: *G 0C00 <CR>*

## 3. MOVE-Kommando: (M)

Mit diesem Kommando können gezielt Speicherinhalte verschoben werden. Hierzu sind drei Adressen einzugeben: Anfangsadresse des Speicherblockes, Endadresse des Blockes und Zieladresse. Es muß bei der Eingabe jedoch gelten, daß die Zieladresse kleiner als die Anfangsadresse oder größer als die Endadresse ist, ansonsten treten Fehler auf.

Beispiel: *M 0C00 <SP> 0D00 <SP> 1400 <CR>*

## 4. SUBSTITUTE-Kommando: (S)

Mit diesem Kommando werden die Inhalte von einzelnen Speicherzellen auf dem Display angezeigt und können falls erforderlich geändert werden. Durch die Eingabe von <SP> wird die Speicheradresse inkrementiert und der neue Inhalt angezeigt. Soll der Inhalt einer Speicherstelle geändert werden, so erfolgt dies nach dem Öffnen der Speicherstelle und durch die Eingabe eines neuen Wertes über die Konsole. Die Eingabe erfolgt in hexadezimaler Schreibweise.

Beispiel: *S 0C00 <SP> CF-97 <SP> 0C01 DF- .....*

## 5. EXAMINE-Kommando: (X)

Mit dem Kommando können alle Register des Prozessors gelesen und neu beschrieben werden. Zunächst wird ein Register ausgewählt und daraufhin der Inhalt des Registers geändert. Gültige Register sind:

|             |                            |
|-------------|----------------------------|
| Akkumulator | A                          |
| Register    | B,C,D,E,H,L,S,P,M (M=[HL]) |
| Flags       | F                          |

## 6. Fehlerroutine:

Wird bei der Eingabe eines Kommandos ein Fehler gemacht, so wird dies durch Anzeige von '*Err.*' mitgeteilt. Das Kommando muß erneut eingegeben werden.

## Anhang F

Programm der digitalen Massenanzeige zur Anzeige von Massenzahlen auf dem 6-stelligen Display

DIG. MASSENANZEIGE      MACRO-80    3.4              01-Dec-80              PAGE 1

```

                                .8080
                                ORG 0A00H ;Startadresse des Programms
                                TITLE DIG. MASSENANZEIGE

0800      TABANF    EQU      0800H      ;Wertetabelle Massen
0C00      VERAG    EQU      0C00H      ;Ziel Wertetabelle
0101      CLEAR    EQU      0101H      ;Monitor Aufruf
009B      CPORT    EQU      009BH      ;Port Command
00F6      PORTC    EQU      00F6H      ;Status ADC
00F4      PORTA    EQU      00F4H      ;ADC Low Byte
00F5      PORTB    EQU      00F5H      ;ADC High Byte
00F7      PORT     EQU      00F7H      ;Parallelport
0C01      ZAHL1    EQU      0C01H      ;Hilfsspeicher
0C02      ZAHL2    EQU      0C02H      ;        "
0FE0      ZAHL3    EQU      0FE0H      ;        "
0FE2      ZAHL4    EQU      0FE2H      ;        "
0FE1      ZAHL5    EQU      0FE5H      ;        "
0FE3      ZAHL6    EQU      0FE6H      ;        "
0C03      ZAHL7    EQU      0C03H
0150      CO       EQU      0150H      ;Ausgabe Routine

;*****
;Verschiebung der Wertetabelle fuer die Massen
;*****

0A00      21 0800    START:    LXI H,TABANF      ;Setze Tab-Pointer
0A03      0E FF               MVI C,255        ;Setze Pointer
0A05      11 0C00               LXI D,VERAG      ;Pointer Ziel
0A08      7E        PDM05:    MOV A,M        ;Lade Wert
0A09      12               STAX D        ;Rette ersten Wert
0A0A      0D               DCR C        ;Decr. Pointer
0A0B      CA 0A13               JZ PDM10      ;Pointer = 0 ?
0A0E      23               INX H
0A0F      13               INX D
0A10      C3 0A08               JMP PDM05      ;Naechsten Wert holen
0A13      CD 0101    PDM10:    CALL CLEAR     ;Anzeige loeschen
0A16      3E 9B               MVI A,PORT     ;Port laden
0A18      D3 F7               OUT PORT

;*****
; 64 Werte des ADC nehmen und summieren
;*****

0A1A      06 40        PDM12:    MVI B,64        ;Lade Zaehler
0A1C      21 0C01    PDM13:    LXI H,ZAHL1     ;Eingabe Zieladresse
0A1F      DB F6        PDM15:    IN PORTC        ;Positive Flanke
```

```

;*****
; Vergleich des ganzen Wertes mit dem Tabellenwert
;*****

```

```

0A65 D2 0A70 JNC PDM45
0A68 CA 0B28 JZ PDM900 ;Vergleich exakt
0A6B 23 INX H ;Naechster Wert
0A6C 23 INX H
0A6D C3 0A5F JMP PDM40

```

```

;*****
; Differenz naechst hoeherer mit naechst niederen
; Wert bilden, Ergebnis steht im C-Register
;*****

```

```

0A70 23 PDM45: INX H
0A71 7E MOV A,M ;Groesseren Wert
0A72 2B DCX H ;laden
0A73 2B DCX H
0A74 96 SUB M ;kleineren Wert
0A75 4F MOV C,A ;abziehen

```

```

;*****
; Differenz neuer Wert mit kleineren Tabellenwert
; bilden, Ergebnis steht im Akkumulator
;*****

```

```

0A76 7B MOV A,E ;neues Low-Byte laden
0A77 96 SUB M ;kleineren Wert abz.
0A78 11 0000 LXI D,0000H ;(DE) Loeschen
0A7B 5F MOV E,A ;Diff. retten
0A7C E5 PUSH H
0A7D 26 FF MVI H,0FFH
0A7F 06 03 MVI B,03H
0A81 AF PDM55: XRA A ;Carry loeschen
0A82 7B MOV A,E
0A83 17 RAL
0A84 5F MOV E,A
0A85 7A MOV A,D
0A86 17 RAL
0A87 57 MOV D,A
0A88 05 DCR B
0A89 C2 0A81 JNZ PDM55
0A8C 24 PDM58: INR H
0A8D 7B MOV A,E
0A8E 91 SUB C
0A8F 5F MOV E,A
0A90 7A MOV A,D
0A91 98 SBB B
0A92 57 MOV D,A
0A93 D2 0A8C JNC PDM58
0A96 7B PDM60: MOV A,E
0A97 81 ADD C

```

```

0A21    FE 00          CPI 00H          ;abfragen
0A23    CA 0A1F        JZ PDM15         ;nicht erreicht
0A26    DB F6          PDM20: IN PORTC   ;Neg. Flanke abfr.
0A28    FE 00          CPI 00H
0A2A    C2 0A26        JNZ PDM20        ;nicht erreicht
0A2D    DB F4          IN PORTA         ;ADC Low Byte holen
0A2F    77            MOV M,A           ;Wert speichern
0A30    23            INX H             ;erhoehe Speicher
0A31    DB F5          IN PORTB         ;Wert holen
0A33    77            MOV M,A           ;Wert speichern
0A34    CD 0B15        CALL MADD        ;Wert addieren
0A37    05            DCR B             ;dekrement. Zaehler
0A38    C2 0A1C        JNZ PDM13        ;neue Wandlung vorn.

```

```

;*****
; Das Ergebnis der 64 Messungen durch 64 teilen
;*****

```

```

0A3B    AF            XRA A             ;Carry loeschen
0A3C    06 06         MVI B,06H         ;Zaehler setzen
0A3E    21 0C02 PDM23: LXI H,ZAHL2      ;Zieladresse
0A41    0E 03         MVI C,03H         ;Teilfaktor
0A43    23            PDM25: INX H
0A44    7E            MOV A,M           ;ersten Wert holen
0A45    1F            RAR               ;/2
0A46    77            MOV M,A           ;Wert speichern
0A47    0D            DCR C             ;Teilfaktor - 1
0A48    C2 0A43        JNZ PDM25
0A4B    05            DCR B             ;Gesamt 6 Shifts
0A4C    C2 0A3E        JNZ PDM23
0A4F    5E            MOV E,M           ;Ergebnis in (DE)
0A50    2B            DCX H
0A51    56            MOV D,M

```

```

;*****
; Vergleich des neuen Wertes mit der Tabelle.
; Zuerst wird das High-Byte verglichen, in der Tabel-
; le steht jede achte Masse.
;*****

```

```

0A52    21 0C08        LXI H,0C08H      ;VERAG Anfang
0A55    7A            MOV A,D
0A56    BE            PDM30: CMP M       ;Vergleich mit Tab.
0A57    CA 0A5F        JZ PDM40         ;Vergleich positiv
0A5A    23            INX H             ;naechster Tab.-Wert
0A5B    23            INX H
0A5C    C3 0A56        JMP PDM30
0A5F    23            PDM40: INX H
0A60    7E            MOV A,M
0A61    93            SUB E
0A62    2B            DCX H
0A63    7E            MOV A,M
0A64    9A            SBB D

```

```

0A98      57          MOV D,A
0A99      59          MOV E,C
0A9A      44          MOV B,H
0A9B      E1          POP H
0A9C      D5          PDM65: PUSH D
0A9E      D6 03       SUI 03H          ;Zweite Tabelle mit
0AA0      67          MOV H,A          ;dez. Zahlen anspr.
0AA1      7E          MOV A,M          ;(A) Massenzahl Tab.
0AA2      80          ADD B
0AA3      5F          MOV E,A          ;(E) MZ Lowbyte
0AA4      2B          DCX H
0AA5      56          MOV D,M          ;(D) MZ Highbyte

```

```

;*****
; Division der Massenzahl durch 100
;*****

```

```

0AA6      06 FF       MVI B,0FFH
0AA8      21 0064     LXI H,0064H      ;(HL) = 100
0AAB      04          PDM90: INR B      ;(B) = 0
0AAC      7B          MOV A,E
0AAD      95          SUB L
0AAE      5F          MOV E,A
0AAF      7A          MOV A,D
0AB0      9C          SBB H
0AB1      57          MOV D,A
0AB2      D2 0AAB     JNC PDM90
0AB5      7B          MOV A,E
0AB6      85          ADD L
0AB7      5F          MOV E,A
0AB8      78          MOV A,B
0AB9      32 0FE0     STA ZAHL3          ;Erg./100 retten

```

```

;*****
; Division der Massenzahl durch 10
;*****

```

```

0ABC      06 FF       MVI B,0FFH
0ABE      7B          MOV A,E
0ABF      04          PDM105: INR B
0AC0      D6 0A       SUI 0AH
0AC2      D2 0ABF     JNC PDM105
0AC5      C6 0A       ADI 0AH
0AC7      32 0FE2     STA ZAHL4
0ACA      78          MOV A,B
0ACB      32 0FE1     STA ZAHL5          ;Rest speichern
0ACE      C1          POP B
0ACF      16 00       MVI D,00H
0AD1      58          MOV E,B
0AD2      06 0A       MVI B,0AH
0AD4      21 0000     LXI H,0000H
0AD7      19          PDM106: DAD D
0AD8      05          DCR B

```

```

0AD9      C2 0AD7      JNZ PDM106
0ADC      7D          PDM107: MOV A,L
0ADD      91          SUB C
0ADE      6F          MOV L,A
0ADF      7C          MOV A,H
0AE0      98          SBB B
0AE1      67          MOV H,A
0AE2      DA 0AE9      JC PDM108
0AE5      14          INR D
0AE6      C3 0ADC      JMP PDM107
0AE9      7A          PDM108: MOV A,D          ;Neue Massenzahl aus-
0AEA      32 0FE3      STA ZAHL6          ;geben
0AED      16 04          MVI B,04H
0AEF      21 0FE0      LXI H,ZAHL3
0AF2      01 03AA PDM125: LXI B,03AAH      ;Zahl in Ausgabepuf
0AF5      7E          MOV A,M          ;-fer schreiben
0AF6      81          ADD C
0AF7      4F          MOV C,A
0AF8      0A          LDAX B
0AF9      77          MOV M,A
0AFA      23          INX H
0AFB      15          DCR D
0AFC      C2 0AF2      JNZ PDM125
0AFF      2B          DCX H
0B00      7E          MOV A,M
0B01      E6 7F          ANI 7FH
0B03      77          MOV M,A :
0B04      CD 0150      CALL CO          ;Zahl ausgeben
0B07      0E 03          MVI C,03H

```

```

;*****
; Massenzahlenspeicher loeschen
;*****

```

```

0B09      21 0C03      LXI H,ZAHL7
0B0C      97          SUB A
0B0D      77          MOV M,A
0B0E      23          INX H
0B0F      77          MOV M,A
0B10      23          INX H
0B11      77          MOV M,A
0B12      C3 0B30      JMP LOOP          ;Neue Messung

```

```

;*****
; Unterprogramm 24-bit Addition
;*****

```

```

0B15      0E 03      MADD: MVI C,03H
0B17      11 0C05      LXI D,0C05H
0B1A      21 0C02      LXI H,0C02H
0B1D      AF          M100: XRA A
0B1E      1A          LDAX D
0B1F      8E          ADC M

```

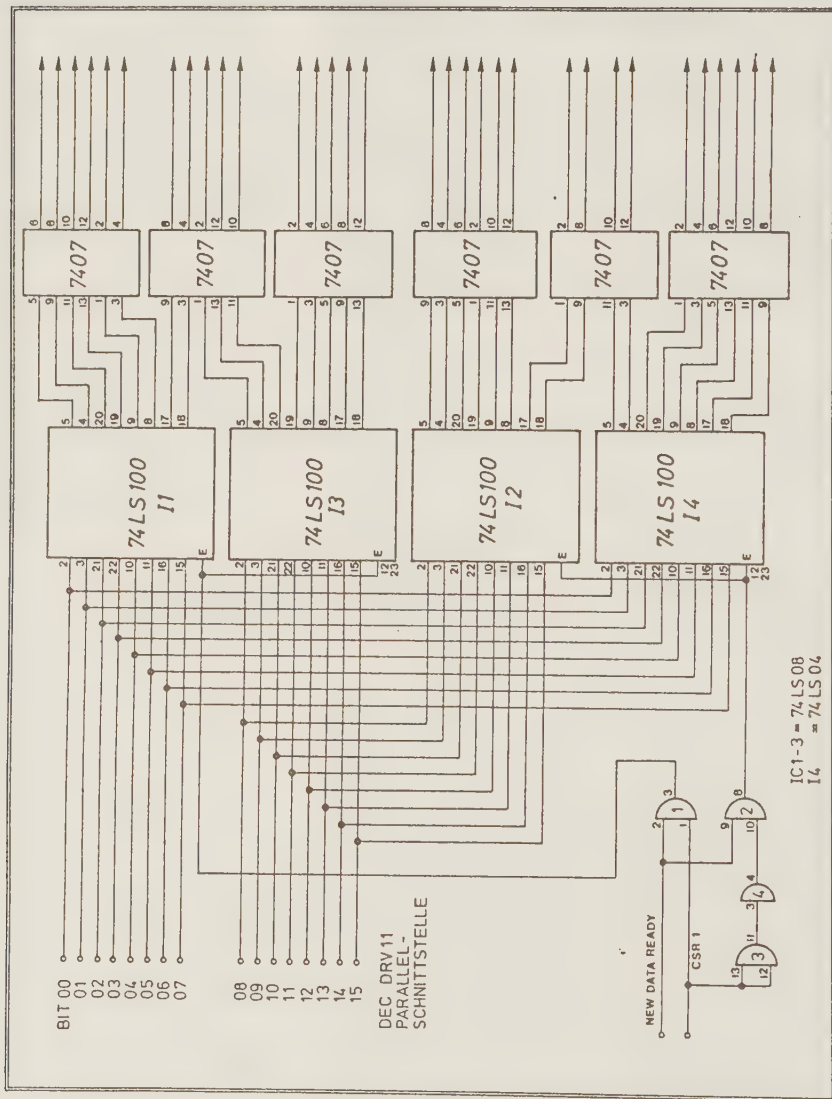
```
0B20      12                STAX D
0B21      0D                DCR C
0B22      C8                RZ
0B23      1B                DCX D
0B24      2B                DCX H
0B25      C3 0B1D           JMP M100
0B28      11 0000 PDM900: LXI D,0000H
0B2B      C3 0A9C           JMP PDM65

0B2E      FF FF            DB 0FFH, 0FFH

0B30      06 40    LOOP:   MVI B,40H
0B32      0E FF    L10:    MVI C,0FFH
0B34      0D                L20:   DCR C
0B35      C2 0B34           JNZ L20
0B38      05                DCR B
0B39      C2 0B32           JNZ L10
0B3C      C3 0A1A           JMP PDM12
                                END
```

# Anhang G

Stromlaufplan der 16-bit Zwischenspeicher ( Latches ), mit denen die 16-bit D/A-Wandler angesteuert werden.



Kurzbeschreibung aller Routinen des Softwarepaketes SS50 in alphabetischer Reihenfolge.

**ACQ** Einstellen aller Geräteparameter für eine Spektrenaufnahme.

Mit Hilfe dieses Programms werden alle Parameter für die Steuerung der magnetischen Flußdichte, der ESA-Spannung, für die Schrittweite bei 3D-Spektren für ESA und magnetische Flußdichte eingegeben. Darüber hinaus wird die Anzahl an Meßpunkten pro Peak, Anzahl der Wiederholungen eines Spektrums, die Scangeschwindigkeit usw. verlangt.

```
GIB KOMMANDO:      ACQ
```

|            |   |        |          |                 |
|------------|---|--------|----------|-----------------|
| REG.BREITE | = | 64     |          | 128             |
| MRANGE     | = | 112.00 | - 180.00 | 130.00 - 180.50 |
| MSTEP      | = | 0.10   |          | 2.00            |
| ERANGE     | = | 200.00 | - 300.00 | 100.00 - 250.00 |
| ESTEP      | = | 1.50   |          | 1.50            |
| THRESHOLD  | = | 20     |          | 100             |
| NSAMPLE    | = | 100    |          | 100             |
| RESOLUTION | = | 2800   |          |                 |
| RATE       | = | 64     |          | 32              |
| NSPEC      | = | 10     |          | 1               |
| DIRECTION  | = | UP     |          |                 |

```
GIB KOMMANDO: _____
```

Zunächst wird der Variablen-Name und der zuletzt eingegebene Wert ausgegeben, wie er in der Datei "ACQ.DAT" hinterlegt ist. Es wird die folgende Eingabe als Festkomma- oder Gleitkomma-Wert erwartet. Soll der alte Wert beibehalten werden, wird die Eingabe mit 'CR' übersprungen.

**ADDRESS** Unterprogramm zur Übertragung einer Startadresse an den AP II.

**ADTEST** Programm zum Testen des 12-bit AD-Wandlers des AP I. Die Meßwerte des A/D-Wandlers werden in oktaler Zahlendarstellung auf der Konsole gelistet.

**ALIST** Ausgabe eines Analysenfiles auf der Systemkonsole. Der Inhalt einer Datei 'xxx.TXT' wird auf der Systemkonsole ausgegeben. Dabei wird der Dateiname über die Konsole eingegeben. Dem Kommando kann auch direkt der Name der Datei folgen, z.B.:  
*GIB KOMMANDO: ALIST 0012.TXT*

```
GIB KOMMANDO: ALIST
GIB FILE-NAMEN: 0012

ANALYSENFILE-INFORMATION
DATUM: 14-10-83  SCAN-MODE: DIM  NR: 0012 - 0109
CODE:  ASCAN N-DEKAN

REG.-BREITE:      32
MRANGE:           50.00 - 184.00
MSTEP:            0.10
ERANGE:           300.00 - 360.00
ESTEP:            0.10
THRESHOLD:        10
NSAMPLE:          4
RESOLUTION:       1000
RATE:             2800
NSPEC:            1

GIB KOMMANDO:
```

**ASCAN** Programm zur Aufnahme von Ausschnitten der BE-Ebene. Das Programm tastet den Raum in der BE-Ebene ab, der durch die Werte für den ESA in der Datei 'ACQ.DAT' vorgegeben ist. Die Steuerung der magnetischen Flußdichte geschieht nicht unter Computerkontrolle, sondern entspricht der Aufnahme eines normalen Massenspektrums.

**BLIST** Programm zur Ausgabe von Spektrenlisten. Das Programm prüft zunächst, ob für die eingegbene Spektrennummer eine Datei 'xxx.RED' vorhanden ist. Ist dies nicht der Fall, werden die Daten des Datenfiles 'xxx.DAT' reduziert und in einer neuen Datei 'xxx.RED' abgelegt. Danach wird der Inhalt der Datei 'xxx.RED' auf der Systemkonsole nach Peaknummer, absoluter Intensität und rel. Intensität sortiert ausgegeben. Die Datenreduktion geschieht nach dem Waageverfahren. Am Anfang einer Datei steht immer die maximale Intensität eines Spektrums, um nicht den Base-Peak durch Suchen ermitteln zu müssen.

| GIB KOMMANDO: BLIST       |      |         |       |
|---------------------------|------|---------|-------|
| SPEKTREN-NUMMER = 1       |      |         |       |
| SCHWELLENWERT IN % ? 0.02 |      |         |       |
| PEAK                      | INT. | INT (%) | MASSE |
| 1                         | 08   | 0.03    | 81.12 |
| 2                         | 16   | 0.06    | 81.22 |
| 3                         | 08   | 0.03    | 81.45 |
|                           |      | .       |       |
|                           |      | .       |       |
|                           |      | .       |       |
| 22                        | 08   | 0.03    | 92.53 |
| 23                        | 24   | 0.10    | 93.25 |
| GIB KOMMANDO: .....       |      |         |       |

**B2ESCAN** Programm zur Aufnahme eines B<sup>2</sup>/E-Linked-Scan Spektrums. Es wird eine Wertetabelle für alle Massenwerte und die dazugehörige ESA-Spannung berechnet und in den AP II geladen. Der Magnet selbst wird nicht geregelt. Der Scanbereich ist durch den Paramter MRANGE gegeben. Der Scanstart und -stop wird automatisch vorgenommen.

- BESCAN** Programm zur Aufnahme eines B/E-Linked-Scans Spektrums. Es wird eine Wertetabelle für die Scansteuerung erstellt und in den AP II geladen. Die ESA-Werte werden zu der jeweils gültigen magnetischen Flußdichte eingestellt. Der Magnet selbst wird nicht geregelt. Der Scanbereich ist durch den Parameter MRANGE gegeben. Der Scanstart und -stop wird automatisch vorgenommen.
- BSCAN** Programm zur Aufnahme eines normalen Massenspektrums. Der Scanbereich des Spektrums wird durch die in der Parameterliste 'ACQ.DAT' vorgegebenen Werte festgestellt. Der Scanstart und -stop werden automatisch durchgeführt.
- Optionen:        /P           Rohdaten registrieren
- CDAT** Programm zur Übertragung von Datenfiles. Die Files 'xxxx.RED' oder 'xxxx.DAT' werden an das Datensystem PDP 11/34 übertragen. Ein Aufruf von SSX auf dem Datensystem PDP 11/34 ist erforderlich. Die Übertragung erfolgt im SSX-Format. SSX kann mit dem Programm 'RX34' gestartet werden.
- Optionen:        /S:nn        Spektrum Nummer aus SPEC.TXT  
                       /T:nn        Threshold  
                       /P           Rohdaten werden übertragen  
                       /R           Reduzierte Daten übertragen
- CLEAR** Unterprogramm zum Löschen der Variablenliste.
- DAFIL** Umsetzung eines 4-stelligen Strings in einen Integerwert zur Inkrementierung von Dateinamen.
- DATUM** Unterprogramm zum Listen des Datums auf der Systemkonsole.
- DESPEC** Das Programm ermöglicht das Löschen von Einträgen und das Reorganisieren der Datei 'SPEC.TXT'. Welche Eintragungen aus der Liste gelöscht werden sollen, wird über Optionen vorgegeben. Es wird getestet, ob eine Datei zu dem Eintrag, der gelöscht

werden soll, auf der derzeitigen Diskette vorhanden ist. Ist dies nicht der Fall, wird explicit gefragt, ob der Eintrag aus der Liste gestrichen werden soll. Ansonsten bleibt der Eintrag in der Liste unberührt.

|           |             |                                                             |
|-----------|-------------|-------------------------------------------------------------|
| Optionen: | /A          | Alle Einträge werden gelöscht                               |
|           | /N:nn       | Die laufende Nummer nn löschen                              |
|           | /S:nn       | Die Einträge ab Nummer nn löschen                           |
|           | /E:nn       | Die Einträge bis Nummer nn löschen                          |
|           | /D          | Alle Einträge mit Tagesdatum löschen                        |
|           | /F:nn       | Alle Einträge mit der Diskettennummer nn werden gelöscht    |
|           | /M:xxx      | Alle Einträge mit dem Spektrencode xxx werden gelöscht      |
|           | /T:'string' | Alle Einträge, bei denen im Code 'string' vorkommt, löschen |

Privilegiert sind die Optionen /A und /N. Hierbei werden alle anderen Optionen ignoriert.

**DIME** Programm zur Aufnahme von Ausschnitten aus der BE-Ebene. Das Programm tastet den Raum in der BE-Ebene ab, der durch die Werte für den ESA und für den Massenbereich in der Datei 'ACQ.DAT' vorgegeben sind. Die Steuerung der magnetischen Flußdichte geschieht unter Computerkontrolle. Der Inkrementalwert für die magnetische Flußdichte wird ebenfalls der Datei 'ACQ.DAT' entnommen. Erst wenn die magnetische Flußdichte eingestellt ist, wird ein schneller ESA-Scan durchgeführt.

**DUMP** Dezimal- oder Oktaldump eines Spektrums auf der Systemkonsole. Das Programm listet den Inhalt eines Spektrenfiles oktal oder dezimal auf der Systemkonsole. Es kann zwischen verschiedenen Optionen gewählt werden. Die Ausgabe kann durch die Eingabe bestimmter Optionen jedem Bildschirmformat angepaßt werden oder wenn das Ergebnis auf dem Drucker erscheinen soll, der Seitenlänge des Druckers angepaßt werden.

|           |       |                                             |
|-----------|-------|---------------------------------------------|
| Optionen: | /A    | Alle Datenblöcke der Datei werden gelistet  |
|           | /B    | Binäre Zahlendarstellung                    |
|           | /C:nn | Anzahl Zeilen pro Seite                     |
|           | /D    | Dezimale Zahlendarstellung                  |
|           | /E:nn | Ende der Ausgabe bei Block nn               |
|           | /N    | Die zusätzlich Textausgabe wird unterdrückt |
|           | /O:nn | Es wird nur Block nn gelistet               |
|           | /R:nn | Anzahl der Spaltenzahl                      |
|           | /S:nn | Start der Ausgabe bei Block nn              |

Der Defaultwert für die Einstellungen ist: 8 Spalten, 16 Zeilen, oktale Zahlendarstellung

GIB KOMMANDO: DUMP 0001.RED /N/D/A

AVAILABLE BLOCKS: 1

DATEN-BLOCK: 1

|       |      |    |      |       |      |      |      |
|-------|------|----|------|-------|------|------|------|
| 23640 | 0    | 8  | 2803 | 16    | 2807 | 8    | 2816 |
| 8     | 2832 | 16 | 2850 | 8     | 2854 | 12   | 2901 |
| 8     | 2926 | 8  | 2947 | 8     | 2958 | 8    | 2973 |
| 9372  | 3006 | 2  | 3037 | 23640 | 3062 | 1621 | 3116 |
| 8     | 3178 | 16 | 3188 | 8     | 3195 | 8    | 3221 |
| 8     | 3230 | 8  | 3246 | 8     | 3261 | 24   | 3290 |

GIB KOMMANDO:

**ESA** Einstellen einer bestimmten ESA-Spannung. Über die Konsole wird ein Spannungswert eingegeben, der daraufhin die ESA-Spannung auf diesen Wert regelt. Der eingegebene Wert darf nicht größer als 500.00, nicht negativ sein und nicht mehr als 2 Nachkommastellen enthalten. Nach der Eingabe eines neuen ESA-Wertes wird die Eingabe auf die gültigen Maximalwerte geprüft. Im Fehlerfall wird eine Fehlermeldung ausgegeben. Vor dem Start des Programmes muß sichergestellt sein, daß die Steuertabelle 'ESA.DAT' in den AP II geladen wurde. Ist dies nicht der Fall, erfolgt eine Fehlermeldung.

**ESAEIC** Erstellen der Wertetabelle 'ESA.DAT' für den ESA.

|       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ESCAN | Programm zur Durchführung eines E-Scans. Das Programm steuert den ESA zur Aufnahme eines E-Scans bei konstanter magnetischer Flußdichte. Die Übertragung der Tabelle 'ESA.DAT' in den AP II muß vorher geschehen sein, sowie die manuelle Einstellung der magnetischen Flußdichte.                                                                                                                                                                                                 |
| FILDA | Umwandlung einer Integerzahl in einen 4-stelligen String zur Dateinamenerzeugung.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| FPINP | Eingabe von ein oder zwei Gleitkommazahlen über die Konsole.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| FPOCT | Unterprogramm zur Umwandlung von Gleitkommazahlen in Oktalzahlen. Der max. Wert der Gleitkommazahl darf nicht größer als 32767 sein.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| FPOUT | Programm zur Ausgabe von Gleitkommazahlen auf der Systemkonsole.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| HELP  | Das Programm interpretiert den eingegebenen Kommandonamen und listet dafür eine ein- oder mehrseitige Information auf dem Bildschirm, die in der Datei 'DX0:HHELP.MSG' abgelegt ist. Gültig sind alle Kommandonamen, die vom Programmpaket SS50 verwendet werden. Im Block 0 der Datei befinden sich alle Kommandonamen, sowie die Blocknummern, unter denen der Text zu finden ist. Mit einer Eingabe ohne Kommandonamen, wird eine Übersicht aller erlaubten Kommandos erstellt. |

# HELP - PROGRAMM INFORMATION

|         |   |                                                   |
|---------|---|---------------------------------------------------|
| ACQ     | = | Ausgabe der Parameterliste zur Scansteuerung      |
| ALIST   | = | Ausgabe einer Analysenfile Information            |
| ASCAN   | = | Aufnahme von BE-Ebenen mit ungeregeltem B         |
| BESCAN  | = | Durchführung eines B/E-Linked-Scans               |
| BLIST   | = | Spektren Listing nach Int., Masse und Counts      |
| BSCAN   | = | Aufnahme eines normalen Massenspektrums           |
| B2ESCAN | = | Durchführung eines B <sup>2</sup> /E-Linked-Scans |
| CLOSE   | = | Schliessen aller offenen Dateikanäle              |
| CDAT    | = | E-Scan-Spekren zur PDP 11/34 senden               |
| DELETE  | = | Löschen der Spektren-Liste DX0:SPEC.TXT           |
| DIME    | = | Wie ASCAN, jedoch mit dikreten B-Werten           |
| DUMP    | = | Dump von Daten- oder Programmfiles                |
| ESA     | = | Einstellen der ESA-Spannung                       |
| ESCAN   | = | Durchführung eines E-Scans                        |
| INIT    | = | Initialisierungsroutine des AP II                 |
| LAST    | = | Ausgabe der letzten Eintragung in SPEC.TXT        |
| LDAT    | = | Übertragung von Spektrenfiles auf das SS200       |
| NSCAN   | = | Durchführung eines Neutralteilchen-Linked-Scans   |
| MAG     | = | Automatisches Einstellen der magn. Flußdichte     |
| RX34    | = | Kopplungsprogramm zur PDP 11/34 (SS200)           |
| RX11    | = | Kopplungsprogramm zum AP II                       |
| TLIST   | = | Ausgabe der Spektrenliste DX0:SPEC.TXT            |
| ZERO    | = | Nulllinienabgleich bei Spektrenaufnahmen          |

**HNEU** Das Programm 'HNEU' erlaubt einen Neueintrag in den Textfile 'HHELP.MSG'. Es werden zunächst alle Eintragungen aus Blocknummer null gelistet. Daraufhin kann ein neuer Eintrag eingebunden werden. Der eingegebene Text wird unter einer neuen Blocknummer eingetragen, sodaß jeder Text genau mit einem Blockanfang zusammenfällt.

**IGOUTM** Ausgabe einer Integerzahl auf der Systemkonsole. Das Programm erwartet die Angabe, ob führende Nullen unterdrückt oder gedruckt werden sollen, ob die Darstellung der Zahl rechts- oder linksbündig erfolgen soll und ob ein 'CR' und 'LF' nach der Ausgabe der Zahl stattfinden soll.

**INIT** Das Programm lädt das Steuerprogramm 'STEU.SAV' in den AP II auf die Speicherstelle 1000<sub>g</sub>. Daneben werden die Steuertabellen 'EICH.DAT' auf die Adresse 16000<sub>g</sub> und 'ESA.DAT' auf die

Adresse 24000<sub>8</sub> geladen.

|       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| INTFP | Wandlung von ganzzahligen Konstanten in Gleitkomma Konstanten.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| INTIN | Eingabe einer Integerzahl über die Systemkonsole.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| LAST  | Auflisten der letzten Eintragung im Informationsfile 'SPEC.TXT'.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| LDAT  | Programm zur Übertragung von Datenfiles vom AP I auf das Datensystem SS200 im SS200-Format.<br><br>Optionen:     /S:nn       Spektren-Nummer in 'SPEC.TXT'<br>/T:nn       Threshold                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| LISTD | Listprogramm für Spektrenlisten auf der Systemkonsole.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| MAG   | Programm zur Steuerung der magnetischen Flußdichte. Über die Konsole wird eine Massenzahl eingegeben, auf die das Massenspektrometer automatisch eingestellt wird. Gleichzeitig wird das System AP II mit der Steuertabelle 'EICH.DAT' geladen.                                                                                                                                                                                                                            |
| MODE  | Ausgabe des Scanmodes auf der Systemkonsole.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| NSCAN | Programm zur Steuerung des ESA und des magnetischen Flußdichte für die Aufnahme eines Neutralteilchen-Linked-Scans. Das Programm holt die Werte zur Berechnung der ESA-Spannungen zu den entsprechenden Feldplattenwerten aus der Parameterliste 'ACQ.DAT' und berechnet die ESA-Spannungen aus den vorgegebenen Massenzahlen. Die errechnete Tabelle wird an den AP II übergeben. Daraufhin wird der Scan 'SPC2' gestartet und die Intensitäten und Massen abgespeichert. |
| OCTFP | Programm zur Umwandlung einer Oktalzahl in eine Gleitkommazahl.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |

**OCTOUT** Programm zur Umwandlung einer 16-bit Integerzahl in einen String. Der String wird auf der Systemkonsole ausgegeben.

**PADA12** Unterprogramm zur Übertragung von Daten über die parallele Schnittstelle zwischen den systemen AP I und AP II.

**RSPC2i** Programm zur Acquisition von Spektrendaten für einen B-, B/E-, N-, V- oder B<sup>2</sup>/E-Scan. Werden beim Start keine Optionen mitgegeben, so werden die Daten automatisch bei der Aufnahme reduziert.

|           |    |                    |
|-----------|----|--------------------|
| Optionen: | /R | Daten reduzieren   |
|           | /P | Rohdaten speichern |

**RX11** Kopplungsprogramm zum AP II. Bei diesem Programm verhält sich der AP I wie eine Konsole des AP II. Es kann ausschließlich mit dem Mikrocode-Befehlssatz des AP II gearbeitet werden.

**RX34** Programm zur Kopplung des AP I und des Datensystems PDP 11/34. Der AP I verhält sich nach dem Start des Programms wie eine Konsole des Systems PDP 11/34.

Nach dem Start des Programms werden vier Kontrollzeichen ausgegeben, mit denen bestimmte Aktionen auf dem AP I ausgelöst werden können:

Diese Kontrollzeichen sind nötig, da alle Eingaben bei diesem Programm an das Datensystem PDP 11/34 weitergegeben werden. Es muß jedoch sichergestellt sein, daß z.B. Daten, die vom SS200 gesendet werden, auch vom AP I empfangen werden und nicht nur auf der Konsole angezeigt, sondern auch in einer Datei abgestellt werden können.

GIB KOMMANDO: RX34

CNTL X = ABBRUCH DES KOPPLUNGSPROGRAMMES  
CNTL H = AUFRUF ASCII-SENDEPROGRAMM  
CNTL B = AUFRUF BINAER-SENDEPROGRAMM  
CNTL K = AUFRUF EMPFANGSPROGRAMM

>HEL

ACCOUNT OR NAME: K/KLAUS

RSX-11M BL26 MULTI USER SYSTEM

GOOD AFTERNOON

27-OCT-83 13:19 LOGGED ON TERMINAL TT4:

>

>BYE

HAVE A GOOD AFTERNOON

27-OCT-83 13:20 TT4: LOGGED OFF

>

GIB KOMMANDO:

Nach der Ausgabe des Textes, befindet sich der Anwender in der Systemumgebung des Datensystems SS200. Das Datensystem meldet seinen Prompt. Mit der Eingabe von 'CNTL X' wird das Programm zu jedem beliebigen Zeitpunkt beendet und der Anwender kehrt in die Hauptprogrammschleife SS50 zurück.

**SCANMO** Unterprogramm, das einen neuen Eintrag in die Referenzliste 'SPEC.TXT' vornimmt.

**SPC2** Dieses Programm acquirit Daten für einen BE- oder B2E-Scan.

**SPENU** Ausgabe von Spektrenummer auf der Systemkonsole. Das Programm wird von 'TLIST' aufgerufen.

**SS50** Hauptprogrammschleife

Nach einem Neustart von SS50 werden alle Kommandos auf ihre Richtigkeit geprüft. Danach werden die entsprechenden Unterprogramme aufgerufen.

|        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |       |                                                 |       |                                                |    |                                   |       |                      |       |                                                     |        |                                      |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------------------------------------------------|-------|------------------------------------------------|----|-----------------------------------|-------|----------------------|-------|-----------------------------------------------------|--------|--------------------------------------|
| STEU   | Programm zur Steuerung des ESA und der magnetischen Flußdichte für den AP II.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |       |                                                 |       |                                                |    |                                   |       |                      |       |                                                     |        |                                      |
| SYSRE  | Testprogramm, ob das System AP II für die Aufnahme von Daten bereit ist.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |       |                                                 |       |                                                |    |                                   |       |                      |       |                                                     |        |                                      |
| TACAL  | Berechnung einer neuen Wertetabelle für die digitale Massenanzeige. Die einzelnen Meßpunkte und die dazugehörige Massenzahl wird über die Konsole eingegeben. Im Anschluß erfolgt die Berechnung und die Ausgabe der neuen Tabelle.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |       |                                                 |       |                                                |    |                                   |       |                      |       |                                                     |        |                                      |
| TACFP  | <p>Programm zur Erstellung der Tabelle 'EICHFP.DAT'.</p> <p>Es wird die Tabelle 'EICH.DAT', die alle statisch gemessenen Feldplattenwerte enthält, geladen und die Integerwerte in Gleitkommazahlen gewandelt.</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |       |                                                 |       |                                                |    |                                   |       |                      |       |                                                     |        |                                      |
| TARECH | <p>Berechnung der Steuertabelle für einen B/E-und B<sup>2</sup>/E-Linked-Scan.</p> <p>Es erfolgt eine Ausgabe der Wertepaare für den ESA und die magnetische Flußdichte auf dem Bildschirm. Falls die Daten falsch sind, kann das Programm an dieser Stelle abgebrochen werden. Die berechnete Tabelle wird gleichzeitig in den AP II geladen.</p>                                                                                                                                                                                                                                                                   |       |                                                 |       |                                                |    |                                   |       |                      |       |                                                     |        |                                      |
| TLIST  | <p>Programm zum Listen der Spektrenliste 'SPEC.TXT'. Diese Datei enthält Kurzinformationen zu allen aufgenommenen Spektren.</p> <p>Optionen:</p> <table> <tr> <td>/S:nn</td><td>Beginne die Ausgabe der Liste mit Laufnummer nn</td></tr> <tr> <td>/E:nn</td><td>Beende die Ausgabe der Liste mit Laufnummer nn</td></tr> <tr> <td>/D</td><td>Liste alle Eintrge mit Tagesdatum</td></tr> <tr> <td>/O:nn</td><td>Liste nur Eintrag nn</td></tr> <tr> <td>/F:nn</td><td>Liste alle Spektren, die auf der Diskette nn stehen</td></tr> <tr> <td>/M:xxx</td><td>Liste alle Spektren mit dem Scanmode</td></tr> </table> | /S:nn | Beginne die Ausgabe der Liste mit Laufnummer nn | /E:nn | Beende die Ausgabe der Liste mit Laufnummer nn | /D | Liste alle Eintrge mit Tagesdatum | /O:nn | Liste nur Eintrag nn | /F:nn | Liste alle Spektren, die auf der Diskette nn stehen | /M:xxx | Liste alle Spektren mit dem Scanmode |
| /S:nn  | Beginne die Ausgabe der Liste mit Laufnummer nn                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |       |                                                 |       |                                                |    |                                   |       |                      |       |                                                     |        |                                      |
| /E:nn  | Beende die Ausgabe der Liste mit Laufnummer nn                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |       |                                                 |       |                                                |    |                                   |       |                      |       |                                                     |        |                                      |
| /D     | Liste alle Eintrge mit Tagesdatum                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |       |                                                 |       |                                                |    |                                   |       |                      |       |                                                     |        |                                      |
| /O:nn  | Liste nur Eintrag nn                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |       |                                                 |       |                                                |    |                                   |       |                      |       |                                                     |        |                                      |
| /F:nn  | Liste alle Spektren, die auf der Diskette nn stehen                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |       |                                                 |       |                                                |    |                                   |       |                      |       |                                                     |        |                                      |
| /M:xxx | Liste alle Spektren mit dem Scanmode                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |       |                                                 |       |                                                |    |                                   |       |                      |       |                                                     |        |                                      |

xxx, wobei gilt:

xxx = V, B, BE, N, B2E, E, DIM

/T:'string' Liste alle Spektren, bei denen im  
Code 'string' vorkommt.

| GIB KOMMANDO: TLIST |          |     |      |           |               |
|---------------------|----------|-----|------|-----------|---------------|
| SPEC                | DATUM    | FNR | MODE | DAT.FILE  | CODE          |
| 1                   | 06-10-83 | 10  | N    | 0001      | N-DEKAN TS    |
| 2                   | 07-11-83 | 10  | B    | 0002      | N-TRIDEKAN    |
| 3                   | 07-11-83 | 10  | B2E  | 0003      | TETRACHLOR.   |
| 4                   | 08-11-83 | 11  | E    | 0004      | ESCAN, TEST   |
| 5                   | 08-11-83 | 11  | E    | 0005      | TEST          |
| 6                   | 08-11-83 | 5   | DIM  | 0006-0013 | 142-113 NDEK. |
| 7                   | 01-12-83 | 12  | BE   | 0014      | N-HEXADEKAN   |

**TRANS** Programm zur seriellen Datenübertragung zwischen dem AP I  
und dem AP II

**UBER** Programm zur Datenübertragung vom AP I zum AP II.

**ZERO** Mit Hilfe dieses Programms kann die Nulllinie des AD-Wandlers  
der Nulllinie im Massenspektrometer angepaßt werden. Es wer-  
den alle Daten auf dem Bildschirm gelistet. Mit der Eingabe ei-  
nes beliebigen Zeichens, kann das Programm beendet werden.

Optionen:     /D           Dezimale Zahlendarstellung  
              /R:nn       Anzahl der Spalten auf dem Bildschirm

## ANHANG I

### Belegung der Overlay-Regionen im Programmpaket SS50

---

|                   |                                                                                                                                |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Overlay-Region 1: | ACQESA, RX11, DESPEC, HELP, RX34, DOUT,<br>ASCAN, NSCAN, INIT, TLIST, ALIST, ESCAN,<br>BSCAN, DIME, BSCAN, MALAZE, B2ES, VSCAN |
| Overlay-Region 2: | LISTD, CLOSE, SCANMO                                                                                                           |
| Overlay-Region 3: | OCTOUT, SPENU, FPOCT, ADRESS, DATUM                                                                                            |
| Overlay-Region 4: | MODE, CLEAR, PADA12, IGOUT, SYSRE, OUTCHA,<br>FICODA, INTIN, FPOUT                                                             |
| Overlay-Region 5: | SPC1, SPC2, RSPC2, NSPC1, BLIST, TARECH,<br>CDAT, LDAT, FPINP                                                                  |

---

Folgende Einzelprogramme gehören mit zum Programmpaket SS50, sind aber nicht in das Modul SS50 eingebunden. Diese Programme lassen sich direkt von der Diskette DX0: starten.

Einzelprogramme:        TRANS, TACAL, ESAEIC, ADTEST, HNEU

## Lebenslauf

|             |                                                                                                    |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 13.02.49    | geboren in Schliersee als Sohn der Eheleute<br>Ernst-Erich Kohlschütter und Frau Emmy-Louise       |
| 1955 - 1959 | Besuch der Grundschule Schliersee (Bayern)                                                         |
| 1959 - 1971 | Besuch des humanistischen Gymnasiums Tegernsee<br>(Bayern) und Ratzeburg (Schleswig Holstein)      |
| 1971        | Reifeprüfung am Gymnasium Ratzeburg                                                                |
| 1972 - 1973 | Grundwehrdienst in Buxtehude<br>Wehersatzdienst in Hamburg                                         |
| 1973        | Beginn des Chemie-Studiums an der Ruhruniversität Bochum                                           |
| 10.11.1978  | Abschluß der Diplomhauptprüfung                                                                    |
| 01.12.1978  | Beginn der Doktorarbeit am Lehrstuhl für analytische<br>Chemie der Ruhruniversität Bochum          |
| 1984 - 1987 | Anstellung bei der TEAM GmbH als Software-Ingenieur in<br>Paderborn/Schloß-Neuheus                 |
| 01.04.1988  | Anstellung bei der Nixdorf Computer AG als System-<br>Ingenieur und Vertriebs-Ingenieur in München |













